

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付している事項と
This is with this
に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
証明する。
that ed is a true copy of the following application as filed

出
月
2003年 3月24日

特願2003-079768

[JP2003-079768]

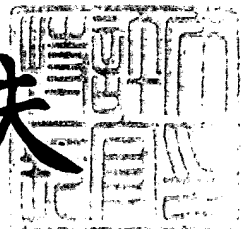
人
ソニー株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390033307

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14
C09K 11/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 市村 真理

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 石橋 義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 田村 眞一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

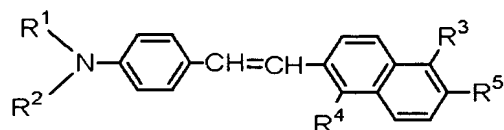
【発明の名称】 有機電界発光素子、アミノスチリルナフタレン化合物
及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層のうちの少なくとも 1 層が下記一般式 [I]、[II]又は[III]]で示されるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】

一般式 [I] :

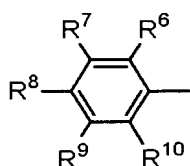


[但し、前記一般式 [I] において、

R¹及びR²は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式 (1) で表わされるフェニル基であり

【化 2】

一般式 (1) :



(但し、前記一般式 (1) において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

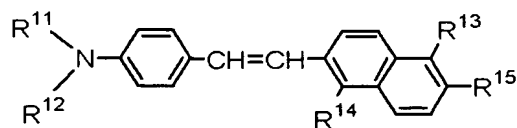
R³及びR⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子で

ある。)、

R⁵は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化3】

一般式 [II] :



[但し、前記一般式 [II] において、

R¹¹及びR¹²は、互いに同一の又は異なる下記一般式(2)で表わされるナフチル基であり

【化4】

一般式(2) :



(但し、前記一般式(2)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。)、

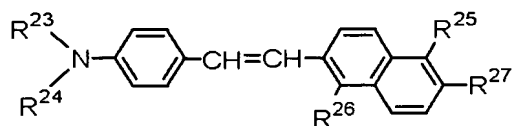
R¹³及びR¹⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R¹⁵は、水素原子、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基

を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化5】

一般式 [III] :

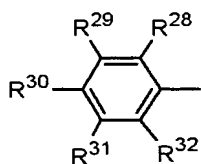


[但し、前記一般式 [III] において、

R²³は、下記一般式 (3) で表わされるフェニル基であり

【化6】

一般式 (3) :

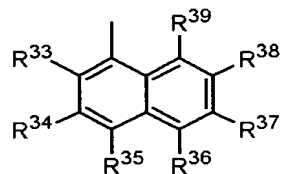


(但し、前記一般式 (3) において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

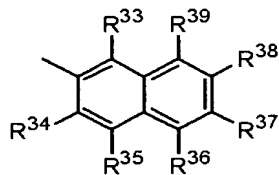
R²⁴は、下記一般式 (4) で表わされるナフチル基であり

【化7】

一般式 (4) :



又は



(但し、前記一般式 (4) において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化

水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R²⁷は、水素原子、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【請求項 2】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記電子輸送層が、前記一般式 [I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有している、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

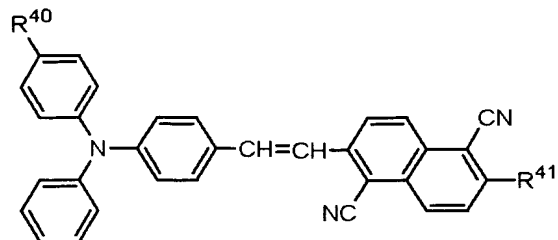
【請求項 3】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記正孔輸送層が、前記一般式 [I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有している、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 4】 前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも発光層が前記一般式 [I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有している、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 5】 前記アミノスチリルナフタレン化合物が、下記一般式 (5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)又は(17)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物である、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【化 8】

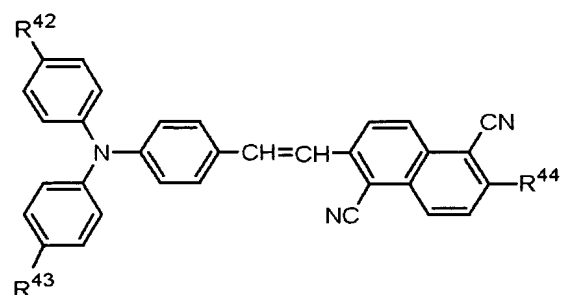
一般式 (5) :



(但し、前記一般式 (5) において、 R^{40} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{41} は前記 R^5 と同じである。)

【化 9】

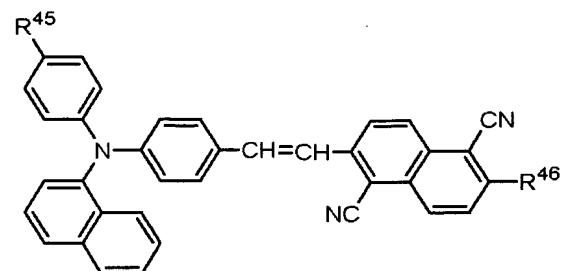
一般式 (6) :



(但し、前記一般式 (6) において、 R^{42} 及び R^{43} は、互いに同一の又は異なる基であり、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{44} は前記 R^5 と同じである。)

【化 10】

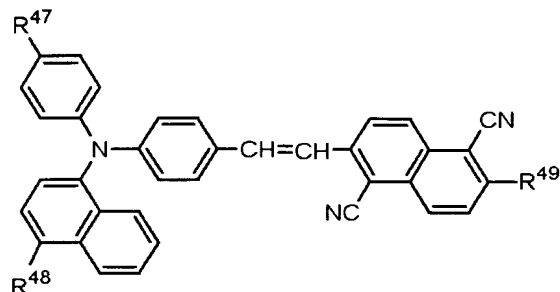
一般式 (7) :



(但し、前記一般式 (7) において、 R^{45} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{46} は前記 R^{27} と同じである。)

【化 1 1】

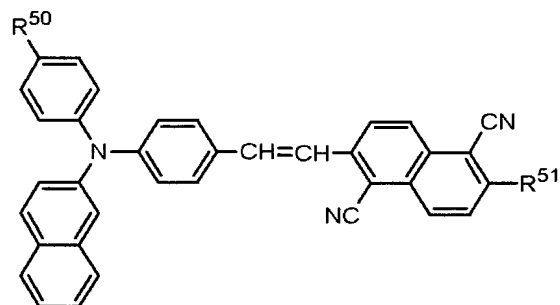
一般式 (8) :



(但し、前記一般式 (8) において、 R^{47} 及び R^{48} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{49} は前記 R^{27} と同じである。)

【化 1 2】

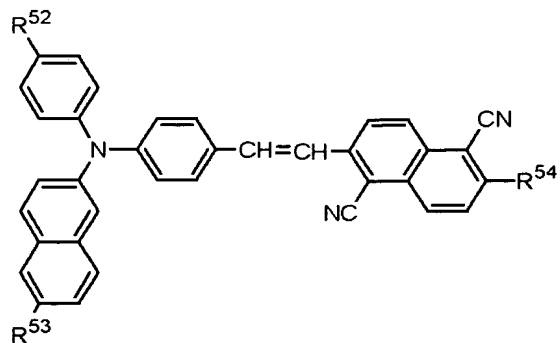
一般式 (9) :



(但し、前記一般式 (9) において、 R^{50} は、炭素数 1 ~ 6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{51} は前記 R^{27} と同じである。)

【化 1 3】

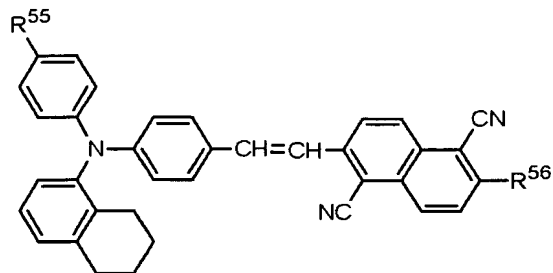
一般式 (10) :



(但し、前記一般式(10)において、 R^{52} 及び R^{53} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{54} は前記 R^{27} と同じである。)

【化14】

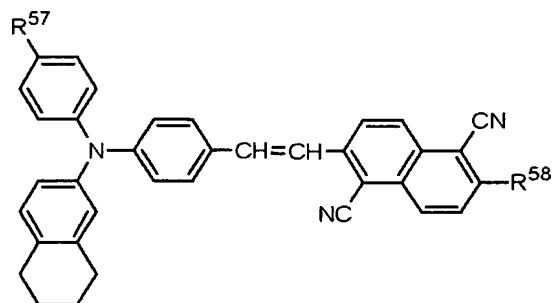
一般式(11)：



(但し、前記一般式(11)において、 R^{55} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{56} は前記 R^5 と同じである。)

【化15】

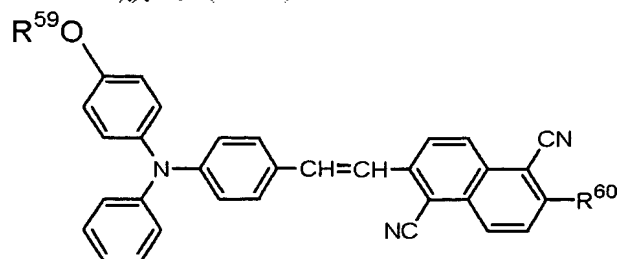
一般式(12)：



(但し、前記一般式(12)において、 R^{57} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{58} は前記 R^5 と同じである。)

【化16】

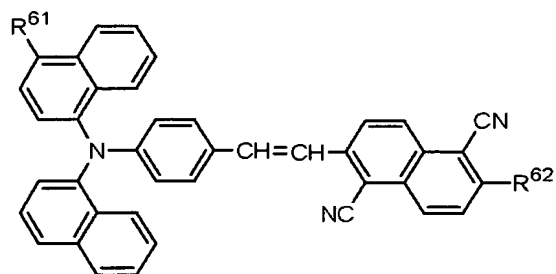
一般式(13)：



(但し、前記一般式(13)において、 R^{59} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{60} は前記 R^5 と同じである。)

【化17】

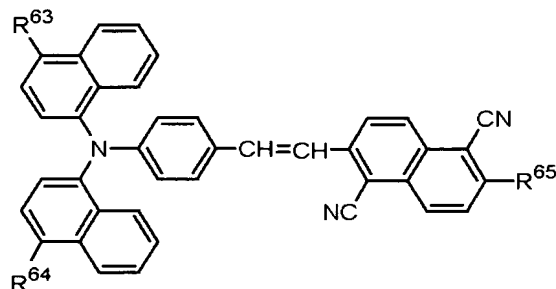
一般式(14)：



(但し、前記一般式(14)において、 R^{61} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{62} は前記 R^{15} と同じである。)

【化18】

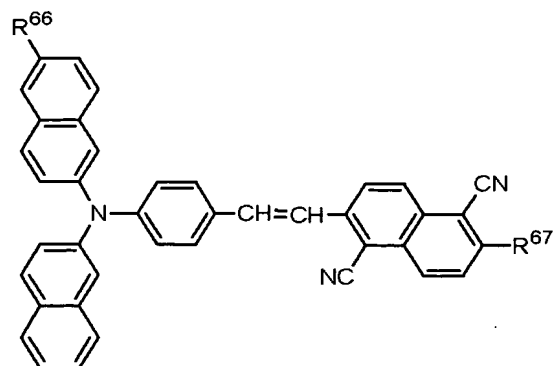
一般式(15)：



(但し、前記一般式(15)において、 R^{63} 及び R^{64} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{65} は前記 R^{15} と同じである。)

【化 19】

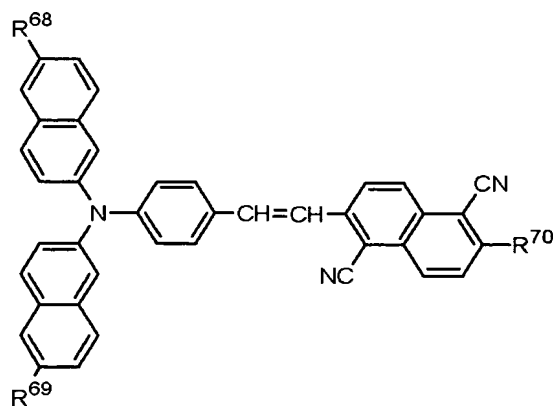
一般式 (16) :



(但し、前記一般式 (16) において、 R^{66} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{67} は前記 R^{15} と同じである。)

【化 20】

一般式 (17) :

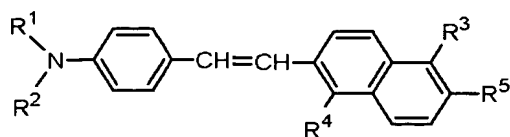


(但し、前記一般式 (17) において、 R^{68} 及び R^{69} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{70} は前記 R^{15} と同じである。)

【請求項 6】 下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物。

【化 2 1】

一般式 [I] :

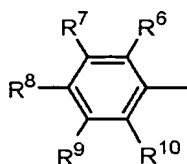


[但し、前記一般式 [I] において、

R^1 及び R^2 は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式 (1) で表わされるフェニル基であり

【化 2 2】

一般式 (1) :



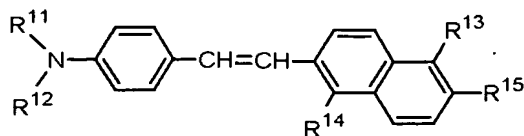
(但し、前記一般式 (1) において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。)、

R^3 及び R^4 は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。)、

R^5 は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化 2 3】

一般式 [II] :

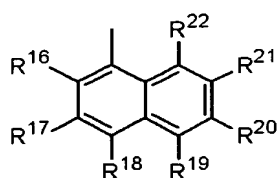


[但し、前記一般式 [II] において、

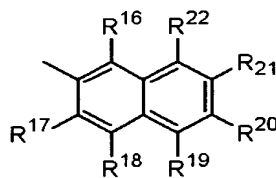
R¹¹及びR¹²は、互いに同一の又は異なる下記一般式(2)で表わされるナフチル基であり

【化 2 4】

一般式 (2) :



又は



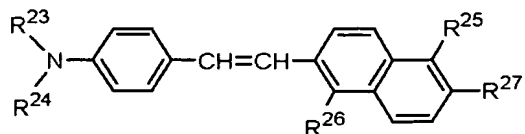
(但し、前記一般式(2)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。)、

R¹³及びR¹⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R¹⁵は、水素原子、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化 2 5】

一般式 [III] :

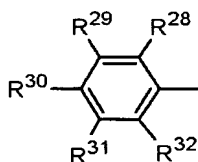


[但し、前記一般式 [III] において、

R²³は、下記一般式 (3) で表わされるフェニル基であり

【化 2 6】

一般式 (3) :



(但し、前記一般式 (3) において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

R²⁴は、下記一般式 (4) で表わされるナフチル基であり

【化 2 7】

一般式 (4) :



(但し、前記一般式 (4) において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオ

ロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。)、

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

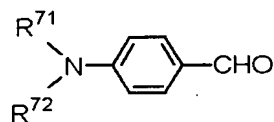
R²⁷は、水素原子、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【請求項7】 前記アミノスチリルナフタレン化合物が、請求項5に記載した前記一般式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)又は(17)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物である、請求項6に記載したアミノスチリルナフタレン化合物。

【請求項8】 下記一般式[IV]で表わされる4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドと；下記一般式[V]で表わされるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式[VI]で表わされるホスホニウムと；を縮合させることによって、請求項6に記載した前記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得る、アミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

【化28】

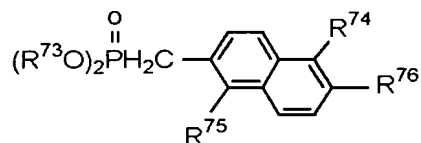
一般式[IV]：



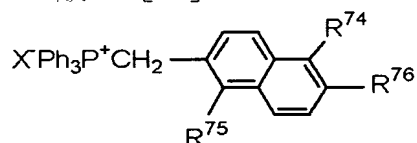
(但し、前記一般式[IV]において、R⁷¹及びR⁷²はそれぞれ、前記R¹、R²、R¹¹、R¹²、R²³又はR²⁴に相当するアリール基である。)

【化 29】

一般式 [V] :



一般式 [VI] :



(但し、前記一般式 [V] 及び [VI] において、 R^{73} は炭化水素基であり、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{25} 又は R^{26} に相当する基であり、 R^{76} は前記 R^5 、 R^{15} 又は R^{27} に相当する基であり、 X はハロゲン原子である。)

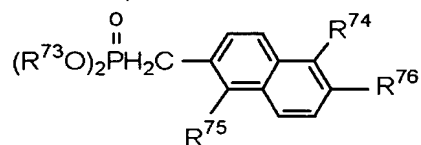
【請求項 9】 前記縮合をウィッティヒーホーナー (Wittig-Horner) 反応又はウィッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ホスホン酸エステル及び／又は前記ホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記 4- (N, N-ジアリールアミノ) ベンズアルデヒドとを縮合させる、請求項 8 に記載したアミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

【請求項 10】 請求項 5 に記載した前記一般式 (5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16) 又は (17) で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得る、請求項 8 に記載したアミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

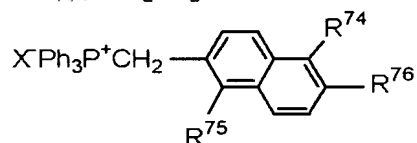
【請求項 11】 下記一般式 [V] 又は [VI] で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウム。

【化 30】

一般式 [V] :



一般式 [VI] :



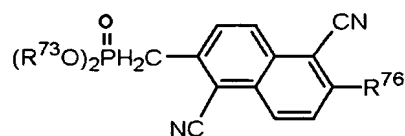
(但し、前記一般式 [V] 及び [VI] において、 R^{73} は炭化水素基であり、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{25} 又は R^{26} に相当する基であり、 R^{76} は前記 R^5 、 R^{15} 又は R^{27} に相当する基であり、 X はハロゲン原子である。)

【請求項 12】 前記 R^{73} が炭素数 1～4 の飽和炭化水素基である、請求項 11 に記載したホスホン酸エステル。

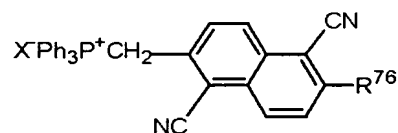
【請求項 13】 下記一般式 (18) 及び (19) で表わされる、請求項 1 に記載したホスホン酸エステル又はホスホニウム。

【化 31】

一般式 (18) :



一般式 (19) :



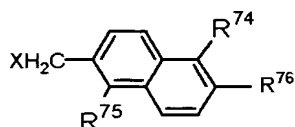
(但し、前記一般式 (18) 及び (19) において、 R^{73} 、 R^{76} 及び X は前記したものと同一である。)

【請求項 14】 下記一般式 [VII] で表わされるハロゲン化アリール化合

物と、下記一般式 [VIII] で表わされる亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh_3) とを反応させることによって、請求項 11 に記載した前記一般式 [V] 又は [VI] で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウムを得る、ホスホン酸エステル又はホスホニウムの製造方法。

【化 3 2】

一般式 [VII] :



一般式 [VIII] :



(但し、前記一般式 [VII] 及び [VIII] において、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 及び X は前記したものと同一であり、 R^{77} は炭化水素基である。)

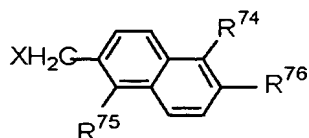
【請求項 15】 前記 R^{77} を炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基とする、請求項 14 に記載したホスホン酸エステルの製造方法。

【請求項 16】 請求項 13 に記載した前記一般式 (18) 又は (19) で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウムを得る、請求項 14 に記載したホスホン酸エステル又はホスホニウムの製造方法。

【請求項 17】 下記一般式 [VII] で表わされるハロゲン化アリール化合物。

【化 3 3】

一般式 [VII] :



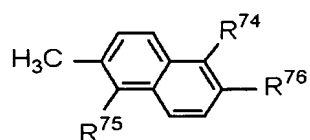
(但し、一般式 [VII] において、 R^{74} 及び R^{75} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 R^{76} は水素原子、置換基を有してもよ

い飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基であり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項 18】 下記一般式 [IX] で表わされるナフタレン化合物と、一般式 [X] で表わされる N-ハロゲン化スクシンイミドとを反応させることによって、請求項 14 に記載した前記一般式 [VII] で表わされるハロゲン化アリール化合物を得る、ハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【化 3 4】

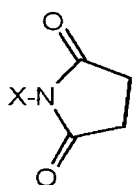
一般式 [IX] :



(但し、一般式 [IX] において、R⁷⁴及びR⁷⁵は、互いに同一の若しくは異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、R⁷⁶は水素原子、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。)

【化 3 5】

一般式 [X] :



(但し、前記一般式 [X] において、Xはハロゲン原子である。)

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子、特に電子輸送材料、ホール輸送材料又は発光材料として有用なアミノスチリルナフタレン化合物を含有する有機電界発光素子、この有機電界発光素子に用いるアミノスチリルナフタレン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイの一候補として、有機電界発光素子（EL素子）が注目されており、それを構成する有機材料への関心が高まっている。その中でも特に、安定な赤色発光層を形成しうる材料は少なく、こうした材料を見い出すことはフルカラー有機電界発光素子の実現にとって不可欠な課題となっている。

【 0 0 0 3 】

アミノスチリル化合物は、電子写真用感光体として例えば、特開平5-105645、特開2001-051433、特開2002-131943、特開2002-116560、特開2002-099103、特開2002-072511、特開2002-040677、特開2002-040676、特開2002-031901、特開2001-337469、特開2001-337649、特開2000-214610などの各公報に示されているが、これらは分子内に電子吸引性基を持たず、したがって有機電界発光素子の赤色発光材料のような用途では使用することが出来ない。

【 0 0 0 4 】

有機電界発光素子材料として特開平3-200889、特開平5-194943、特開2002-226722 の各公報に示された材料、白色有機電界発光素子に用いた例として特開平6-207170 等の各公報に示された材料も、同様に赤色発光用ではない。また、特開平5-320632、特開平6-100857、特開平9-268284、特開平11-040359、特開平11-102784、特開平10-245549の各公報には、スチリル基とトリフェニルアミノ基を組み合わせた材料が提案されているが、これらも赤色発光用には使用し得ない。

【 0 0 0 5 】

有機電界発光素子の赤色発光材料としてのアミノスチリル化合物として、Inor

ganic and Organic Electroluminescence '96 Berlin, p.101, 1996、Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320、Bulletin of the Korean Chemical Society (2001), 22(2), 228-230、Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320 に示されたアミノスチリル化合物をはじめとして、特開2000-230132、特開2002-22672、特開2001-2883772、特開2001-106657、特開2001-106658の各公報に示されたものがある。また、その使用例が、特開平11-329730、特開平11-329731、特開2000-012225、特開2000-012228、特開2000-012227、特開2000-012226、特開2001-305754、特開2000-136168、の各公報に報告されている。これら材料は、特開2002-134276、特開2001-291591、特開2001-307884、特開2001-307885の各公報に述べられているように、積極的に混合して用いてもよい。

【 0 0 0 6 】

以上に示した材料の分子構造としては、分子長軸に対して対称的な構造を有するものが多いが、発光極大を最適な波長にするため、或いは真空蒸着によって作製することの多い有機電界素子においては蒸着性を向上させるため、特開2002-226722、特開2001-288377、特開2001-110570（特許文献1）、特開2001-110571、特開2000-173773の各公報に示されるように、非対称な構造が有効となる場合がある。

【 0 0 0 7 】

一方、このような非対称な構造は、高分子の構成ユニットとしても有効であることが特開2002-208488に示されている。また、Science (1998), 281(11), 1653、W02001-096409、NATO Science Series, 3: High Technology (2000), 79(Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics), 53-65、Journal of Chemical Physics (2000), 113(10), 3951-3959、Journal of Physical Chemistry A (2001), 105(51), 11488-11495、Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) (1998), 39(2), 1116、Materials Research Society Symposium Proceedings (1998), 488(Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid-State Materials IV), 217-226 に示されるように、多光子吸収材料としての用途も有望と考えられる。

【0008】

安定した高輝度の赤色発光素子の開発は難しく、現在までに報告されているものにトリス(8-キノリナート)アルミニウム(以下、Alq₃と略記する。)に4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチルー4H-ピラン(以下、DCMと略記する。)をドーブした赤色発光の例(Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2nd P.536(1993))があり、またDCMの高い結晶性を改善した例としてMacromol. Sympt., (1997), 125, 49に示された4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-(t-ブチル)-4H-ピラン(以下、DCJTBと略記する。)があるが、寿命等の信頼性がディスプレイ材料として満足のいくものではない。

【0009】

【特許文献1】

特開2001-110570(第4頁右欄40行目～第5頁右欄下から4行目、第7頁右欄30行目～第8頁左欄17行目、図1～図8)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

有機電界発光素子の開発において発光材料の選択は、素子の信頼性を確保する上で最重要の課題である。特許文献1に示されたアミノスチリルナフタレン化合物は、色純度に優れているとともに蛍光量子収率が高く、かつ安定なアモルファス薄膜を形成しうるものであるが、さらに高輝度で安定かつ色純度の高い赤色発光素子の実現が望まれているのが現状である。

【0011】

本発明の目的は、高い蛍光量子収率で赤色発光を呈するアミノスチリルナフタレン化合物の蛍光波長を改善した化合物を用いて、最適な波長で高輝度かつ安定な赤色発光を呈する有機電界発光素子、及びこの有機電界発光素子に用いるアミノスチリルナフタレン化合物とその合成中間体、並びにこれらの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

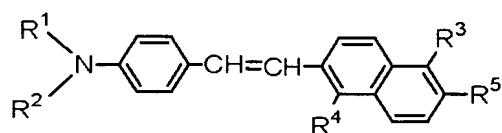
本発明は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のスチリル化合物を用い、特にこれに効率良くエネルギーを伝達することが可能な材料を組み合わせ、発光層を構成した有機電界発光素子を作製すれば、さらに高輝度、高信頼性の赤色発光素子を提供することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0013】

即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入によって発光する有機物質を構成要素として含む有機電界発光素子において、前記有機層のうちの少なくとも一部が、下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子に係るものである。

【化 3 6】

一般式 [I] :

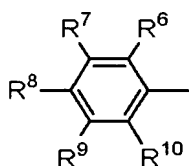


〔但し、前記一般式 [I] において、

R¹、R²は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式 (1) で表わされるフェニル基であり

【化 3 7】

一般式 (1) :



(但し、前記一般式 (1) において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基 (隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。)、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又は F、Cl 等の (以下、同様) ハロゲン原子であり、残りが水素原子である。)

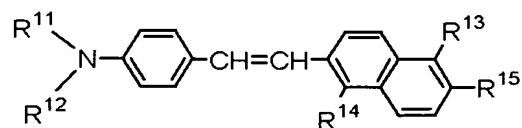
R³及びR⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。）、

R⁵は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリアル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシ基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【0014】

【化38】

一般式 [II] :



[但し、前記一般式 [II] において、

R¹¹及びR¹²は、互いに同一の又は異なる下記一般式(2)で表わされるナフチル基であり

【化39】

一般式(2) :



(但し、前記一般式(2)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素

数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数 1 以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

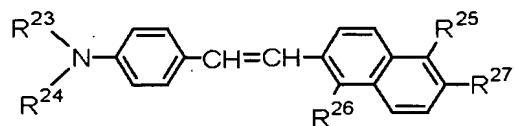
R¹³及びR¹⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R¹⁵は、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリール基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシル基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【0015】

【化40】

一般式 [III] :

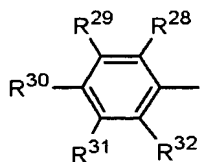


[但し、前記一般式 [III] において、

R²³は、下記一般式 (3) で表わされるフェニル基であり

【化41】

一般式 (3) :



(但し、前記一般式 (3) において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互い

に同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

R²⁴は、下記一般式（4）で表わされるナフチル基であり

【化42】

一般式（4）：



（但し、前記一般式（4）において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子である。）、

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R²⁷は、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリール基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシ基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換

基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【0016】

本発明の有機電界発光素子によれば、上記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされる特定の構造からなるアミノスチリルナフタレン化合物は、その特定の構造の故に、赤色発光に優れると共に、ナフタレン基におけるシアノ基等の電子吸引性基による電子輸送能と、アミノスチリル基による正孔輸送能とを有し、しかも蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示す材料であり、これを用いることによって、最適な波長で高輝度かつ安定な赤色発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

【0017】

本発明の有機電界発光素子においては、前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記電子輸送層が、前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有しているのがよい。

【0018】

また、前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記ホール輸送層が、前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有しているのもよい。

【0019】

また、前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも発光層が前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有しているのもよい。

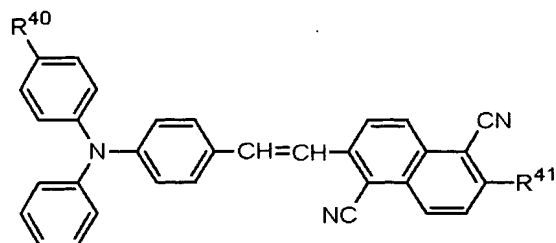
【0020】

また、前記アミノスチリルナフタレン化合物が、下記一般式 (5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16) 又は (17) で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物であるのがよい。

【0021】

【化43】

一般式 (5) :

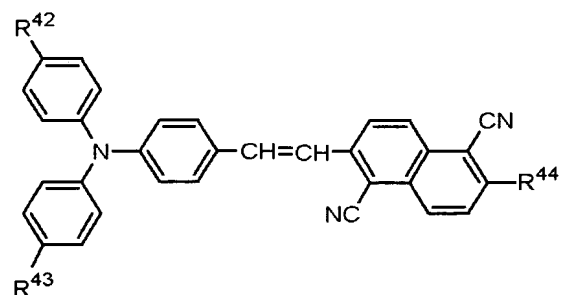


(但し、前記一般式 (5) において、 R^{40} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{41} は前記 R^5 と同じである。)

【0022】

【化44】

一般式 (6) :

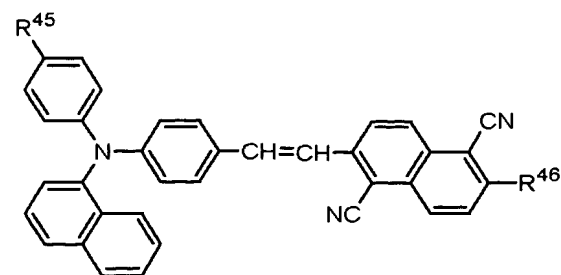


(但し、前記一般式 (6) において、 R^{42} 及び R^{43} は、互いに同一の又は異なる基であり、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{44} は前記 R^5 と同じである。)

【0023】

【化45】

一般式 (7) :

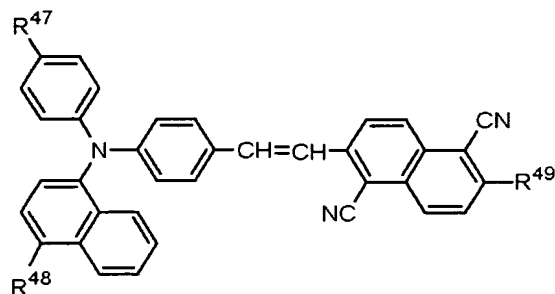


(但し、前記一般式(7)において、 R^{45} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{46} は前記 R^{27} と同じである。)

【0024】

【化46】

一般式(8)：

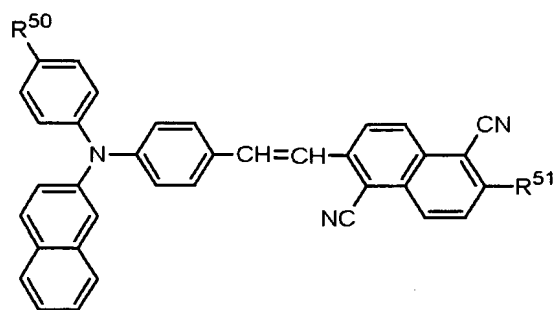


(但し、前記一般式(8)において、 R^{47} 及び R^{48} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{49} は前記 R^{27} と同じである。)

【0025】

【化47】

一般式(9)：

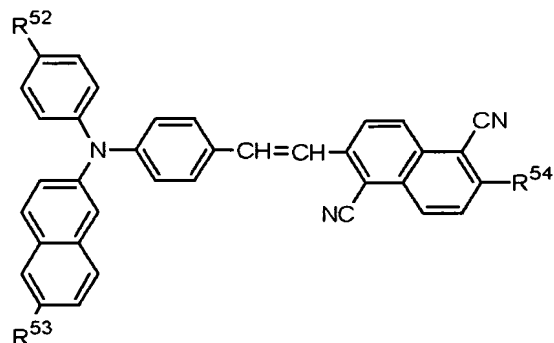


(但し、前記一般式(9)において、 R^{50} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{51} は前記 R^{27} と同じである。)

【0026】

【化 4 8】

一般式 (10) :

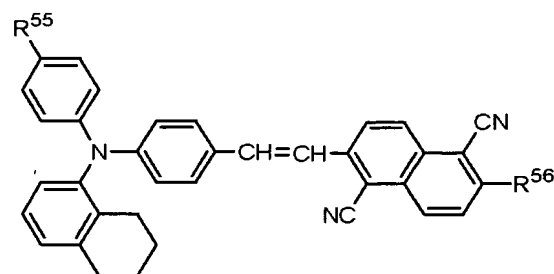


(但し、前記一般式 (10) において、 R^{52} 及び R^{53} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{54} は前記 R^{27} と同じである。)

【0027】

【化 4 9】

一般式 (11) :

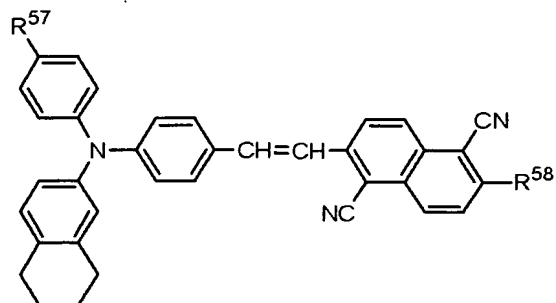


(但し、前記一般式 (11) において、 R^{55} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{56} は前記 R^5 と同じである。)

【0028】

【化 5 0】

一般式 (12) :

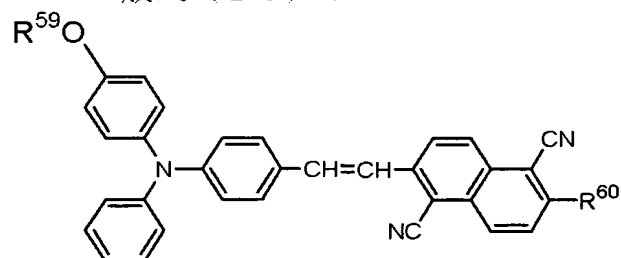


(但し、前記一般式 (12) において、 R^{57} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{58} は前記 R^5 と同じである。)

【0029】

【化 5 1】

一般式 (13) :

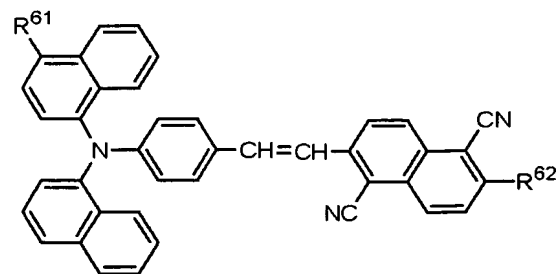


(但し、前記一般式 (13) において、 R^{59} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{60} は前記 R^5 と同じである。)

【0030】

【化 5 2】

一般式 (14) :



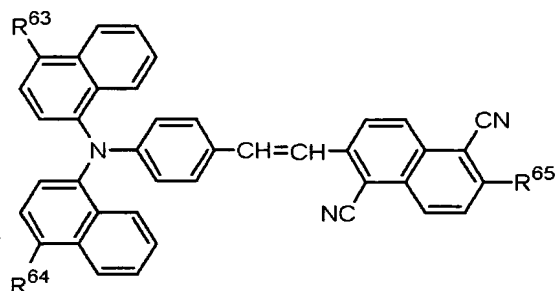
(但し、前記一般式 (14) において、 R^{61} は、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和

のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{62} は前記 R^{15} と同じである。)

【0031】

【化53】

一般式(15)：

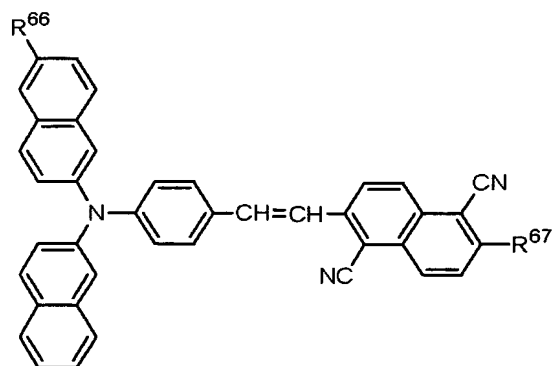


(但し、前記一般式(15)において、 R^{63} 及び R^{64} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{65} は前記 R^{15} と同じである。)

【0032】

【化54】

一般式(16)：

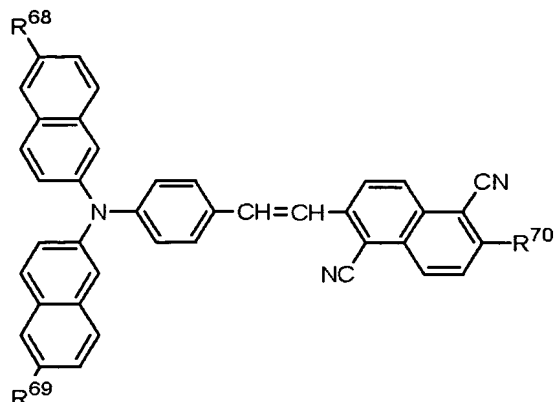


(但し、前記一般式(16)において、 R^{66} は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{67} は前記 R^{15} と同じである。)

【0033】

【化 5 5】

一般式 (17) :



(但し、前記一般式 (17) において、 R^{68} 及び R^{69} は、互いに同一の又は異なる基であって、炭素数 1～6 の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 R^{70} は前記 R^{15} と同じである。)

【0034】

本発明はまた、上記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物も提供するものである。

【0035】

この本発明の化合物は、蛍光波長が比較的短い色度の良い赤色発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、また、分子量が比較的小さくて、蒸着時等の熱的負荷を低減できる化合物であり、電気的、熱的、或いは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等も行うことができる。また、本発明の化合物を用いた有機電界発光素子では、発光波長が比較的短波長の赤色発光を生じるため、国際公開 No. WO 01/39554 に示された共振器構造を作製したときに色純度の向上した共振光を取り出す上でも有利である。

【0036】

本発明の化合物は、前記一般式 (5) ～ (17) で表わされるものが好ましい。

【0037】

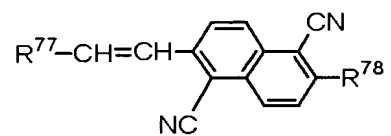
この化合物を下記一般式 [I'] で表わした場合、その例示化合物を下記の表

1～表 24 に示す。

【0038】

【化 56】

一般式 [I'] :



(但し、前記一般式 [IV] において、 R^{77} 及び R^{78} は下記表に示すものであり、 R^{77} と R^{78} の各種の組み合わせを示す。)

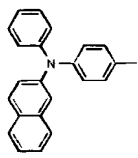
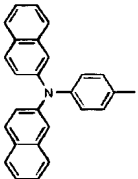
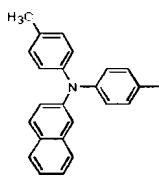
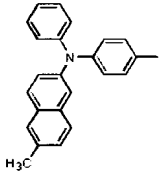
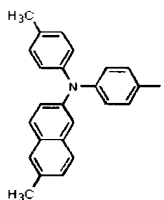
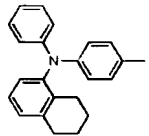
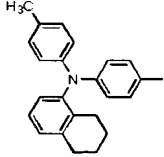
【0039】

【表 1】

	R^{77}	R^{78}							
		-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	- <i>n</i> -C ₃ H ₇	- <i>i</i> -C ₃ H ₇	- <i>n</i> -C ₄ H ₉	- <i>i</i> -C ₄ H ₉	- <i>t</i> -C ₄ H ₉
		(20)-1	(20)-19	(20)-37	(20)-55	(20)-73	(20)-91	(20)-109	(20)-127
		(20)-2	(20)-20	(20)-38	(20)-56	(20)-74	(20)-92	(20)-110	(20)-128
		(20)-3	(20)-21	(20)-39	(20)-57	(20)-75	(20)-93	(20)-111	(20)-129
		(20)-4	(20)-22	(20)-40	(20)-58	(20)-76	(20)-94	(20)-112	(20)-130
		(20)-5	(20)-23	(20)-41	(20)-59	(20)-77	(20)-95	(20)-113	(20)-131
		(20)-6	(20)-24	(20)-42	(20)-60	(20)-78	(20)-96	(20)-114	(20)-132
		(20)-7	(20)-25	(20)-43	(20)-61	(20)-79	(20)-97	(20)-115	(20)-133
		(20)-8	(20)-26	(20)-44	(20)-62	(20)-80	(20)-98	(20)-116	(20)-134

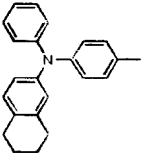
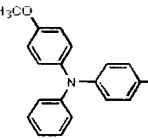
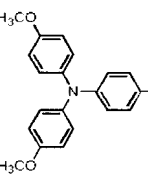
【0040】

【表 2】

	R^{78}							
	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	- <i>n</i> -C ₃ H ₇	- <i>i</i> -C ₃ H ₇	- <i>n</i> -C ₄ H ₉	- <i>i</i> -C ₄ H ₉	- <i>t</i> -C ₄ H ₉
	(20)-9	(20)-27	(20)-45	(20)-63	(20)-81	(20)-99	(20)-117	(20)-135
	(20)-10	(20)-28	(20)-46	(20)-64	(20)-82	(20)-100	(20)-118	(20)-136
	(20)-11	(20)-29	(20)-47	(20)-65	(20)-83	(20)-101	(20)-119	(20)-137
	(20)-12	(20)-30	(20)-48	(20)-66	(20)-84	(20)-102	(20)-120	(20)-138
	(20)-13	(20)-31	(20)-49	(20)-67	(20)-85	(20)-103	(20)-121	(20)-139
	(20)-14	(20)-32	(20)-50	(20)-68	(20)-86	(20)-104	(20)-122	(20)-140
	(20)-15	(20)-33	(20)-51	(20)-69	(20)-87	(20)-105	(20)-123	(20)-141

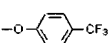



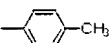

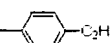
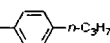
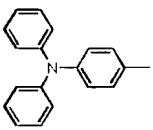
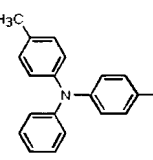
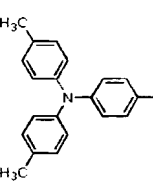
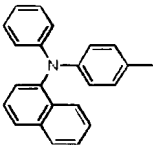
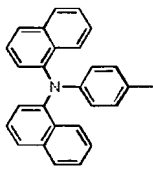
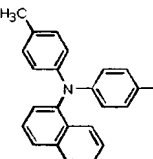
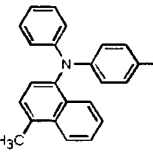
【0041】

【表 3】

		R^{78}							
		-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉
R^{77}		(20)-16	(20)-34	(20)-52	(20)-70	(20)-88	(20)-106	(20)-124	(20)-142
		(20)-17	(20)-35	(20)-53	(20)-71	(20)-89	(20)-107	(20)-125	(20)-143
		(20)-18	(20)-36	(20)-54	(20)-72	(20)-90	(20)-108	(20)-126	(20)-144


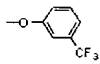


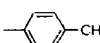


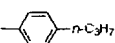
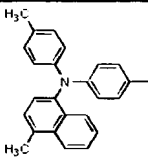
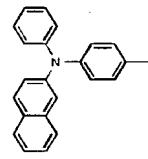
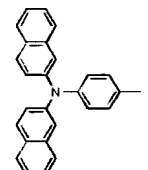
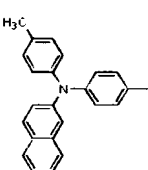
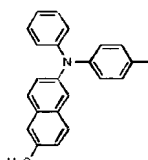
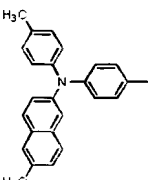
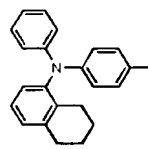
【 0 0 4 2 】

【表 4】

		R ⁷⁸							
									
R ⁷⁷		(21)-1	(21)-19	(21)-37	(21)-55	(21)-73	(21)-91	(21)-109	(21)-127
		(21)-2	(21)-20	(21)-38	(21)-56	(21)-74	(21)-92	(21)-110	(21)-128
		(21)-3	(21)-21	(21)-39	(21)-57	(21)-75	(21)-93	(21)-111	(21)-129
		(21)-4	(21)-22	(21)-40	(21)-58	(21)-76	(21)-94	(21)-112	(21)-130
		(21)-5	(21)-23	(21)-41	(21)-59	(21)-77	(21)-95	(21)-113	(21)-131
		(21)-6	(21)-24	(21)-42	(21)-60	(21)-78	(21)-96	(21)-114	(21)-132
		(21)-7	(21)-25	(21)-43	(21)-61	(21)-79	(21)-97	(21)-115	(21)-133

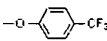



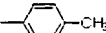

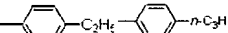
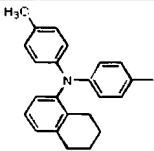
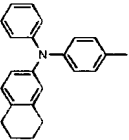
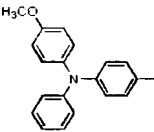
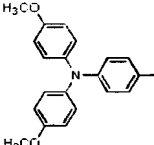
【0043】

【表 5】

	R^{78}	R^{78}							
									
R^{77}		(21)-8	(21)-26	(21)-44	(21)-62	(21)-80	(21)-98	(21)-116	(21)-134
		(21)-9	(21)-27	(21)-45	(21)-63	(21)-81	(21)-99	(21)-117	(21)-135
		(21)-10	(21)-28	(21)-46	(21)-64	(21)-82	(21)-100	(21)-118	(21)-136
		(21)-11	(21)-29	(21)-47	(21)-65	(21)-83	(21)-101	(21)-119	(21)-137
		(21)-12	(21)-30	(21)-48	(21)-66	(21)-84	(21)-102	(21)-120	(21)-138
		(21)-13	(21)-31	(21)-49	(21)-67	(21)-85	(21)-103	(21)-121	(21)-139
		(21)-14	(21)-32	(21)-50	(21)-68	(21)-86	(21)-104	(21)-122	(21)-140

【0044】

【表 6】

		R ⁷⁸							
									
R ⁷⁷		(21)-15	(21)-33	(21)-51	(21)-69	(21)-87	(21)-105	(21)-123	(21)-141
		(21)-16	(21)-34	(21)-52	(21)-70	(21)-88	(21)-106	(21)-124	(21)-142
		(21)-17	(21)-35	(21)-53	(21)-71	(21)-89	(21)-107	(21)-125	(21)-143
		(21)-18	(21)-36	(21)-54	(21)-72	(21)-90	(21)-108	(21)-126	(21)-144

【0045】

【表 7】

		R ⁷⁸							
R ⁷⁷		(22)-1	(22)-19	(22)-37	(22)-55	(22)-73	(22)-91	(22)-109	(22)-127
		(22)-2	(22)-20	(22)-38	(22)-56	(22)-74	(22)-92	(22)-110	(22)-128
		(22)-3	(22)-21	(22)-39	(22)-57	(22)-75	(22)-93	(22)-111	(22)-129
		(22)-4	(22)-22	(22)-40	(22)-58	(22)-76	(22)-94	(22)-112	(22)-130
		(22)-5	(22)-23	(22)-41	(22)-59	(22)-77	(22)-95	(22)-113	(22)-131
		(22)-6	(22)-24	(22)-42	(22)-60	(22)-78	(22)-96	(22)-114	(22)-132
		(22)-7	(22)-25	(22)-43	(22)-61	(22)-79	(22)-97	(22)-115	(22)-133

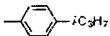
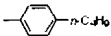
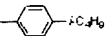
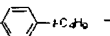
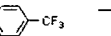

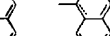

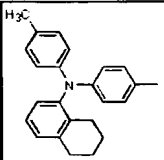
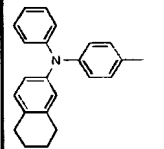
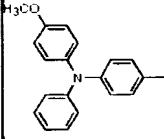
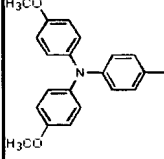
【0046】

【表 8】

	R^{78}							
	(22)-8	(22)-26	(22)-44	(22)-62	(22)-80	(22)-98	(22)-116	(22)-134
	(22)-9	(22)-27	(22)-45	(22)-63	(22)-81	(22)-99	(22)-117	(22)-135
	(22)-10	(22)-28	(22)-46	(22)-64	(22)-82	(22)-100	(22)-118	(22)-136
	(22)-11	(22)-29	(22)-47	(22)-65	(22)-83	(22)-101	(22)-119	(22)-137
	(22)-12	(22)-30	(22)-48	(22)-66	(22)-84	(22)-102	(22)-120	(22)-138
	(22)-13	(22)-31	(22)-49	(22)-67	(22)-85	(22)-103	(22)-121	(22)-139
	(22)-14	(22)-32	(22)-50	(22)-68	(22)-86	(22)-104	(22)-122	(22)-140


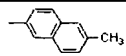


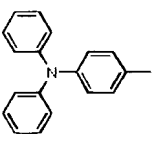
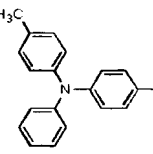
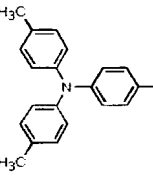
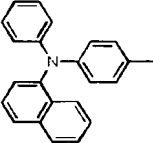
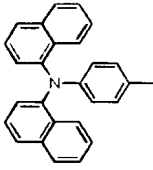
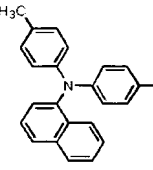
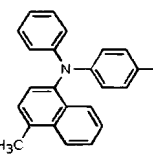
【0047】

【表 9】

	R^{78}							
								
R^{77} 	(22)-15	(22)-33	(22)-51	(22)-69	(22)-87	(22)-105	(22)-123	(22)-141
	(22)-16	(22)-34	(22)-52	(22)-70	(22)-88	(22)-106	(22)-124	(22)-142
	(22)-17	(22)-35	(22)-53	(22)-71	(22)-89	(22)-107	(22)-125	(22)-143
	(22)-18	(22)-36	(22)-54	(22)-72	(22)-90	(22)-108	(22)-126	(22)-144


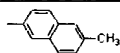


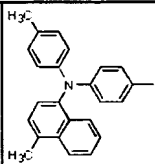
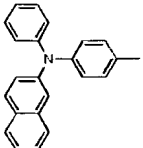
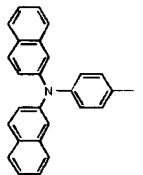
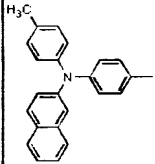
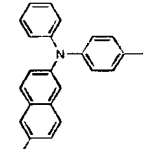
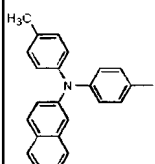
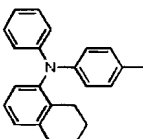
【0048】

【表 10】

		R ⁷⁸							
						-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	-O(<i>n</i> -C ₃ H ₇)	-O(<i>i</i> -C ₃ H ₇)
R ⁷⁷		(23)-1	(23)-19	(23)-37	(23)-55	(23)-73	(23)-91	(23)-109	(23)-127
		(23)-2	(23)-20	(23)-38	(23)-56	(23)-74	(23)-92	(23)-110	(23)-128
		(23)-3	(23)-21	(23)-39	(23)-57	(23)-75	(23)-93	(23)-111	(23)-129
		(23)-4	(23)-22	(23)-40	(23)-58	(23)-76	(23)-94	(23)-112	(23)-130
		(23)-5	(23)-23	(23)-41	(23)-59	(23)-77	(23)-95	(23)-113	(23)-131
		(23)-6	(23)-24	(23)-42	(23)-60	(23)-78	(23)-96	(23)-114	(23)-132
		(23)-7	(23)-25	(23)-43	(23)-61	(23)-79	(23)-97	(23)-115	(23)-133

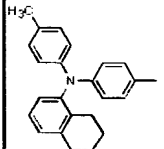

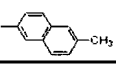


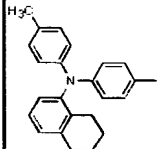
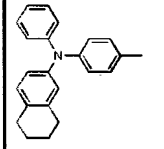
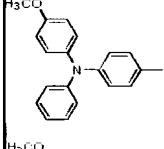
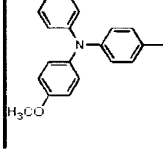
【0049】

【表 11】

		R ⁷⁸							
						-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	-O(<i>n</i> -C ₃ H ₇)	-O(<i>i</i> -C ₃ H ₇)
R ⁷⁷		(23)-8	(23)-26	(23)-44	(23)-62	(23)-80	(23)-98	(23)-116	(23)-134
		(23)-9	(23)-27	(23)-45	(23)-63	(23)-81	(23)-99	(23)-117	(23)-135
		(23)-10	(23)-28	(23)-46	(23)-64	(23)-82	(23)-100	(23)-118	(23)-136
		(23)-11	(23)-29	(23)-47	(23)-65	(23)-83	(23)-101	(23)-119	(23)-137
		(23)-12	(23)-30	(23)-48	(23)-66	(23)-84	(23)-102	(23)-120	(23)-138
		(23)-13	(23)-31	(23)-49	(23)-67	(23)-85	(23)-103	(23)-121	(23)-139
		(23)-14	(23)-32	(23)-50	(23)-68	(23)-86	(23)-104	(23)-122	(23)-140



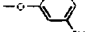

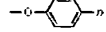

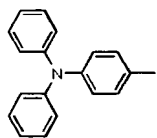
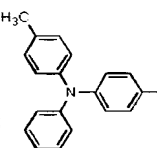
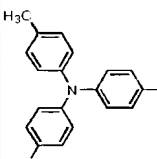
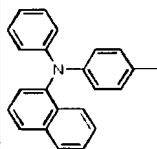
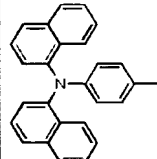
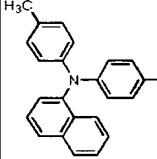
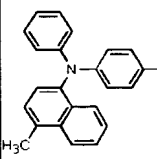
【0050】

【表 1 2】

		R^{78}							
						$-\text{OCH}_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{O}(n\text{-C}_3\text{H}_7)$	$-\text{O}(i\text{-C}_3\text{H}_7)$
R^{77}		(23)-15	(23)-33	(23)-51	(23)-69	(23)-87	(23)-105	(23)-123	(23)-141
		(23)-16	(23)-34	(23)-52	(23)-70	(23)-88	(23)-106	(23)-124	(23)-142
		(23)-17	(23)-35	(23)-53	(23)-71	(23)-89	(23)-107	(23)-125	(23)-143
		(23)-18	(23)-36	(23)-54	(23)-72	(23)-90	(23)-108	(23)-126	(23)-144

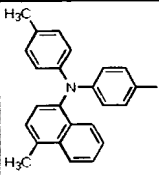
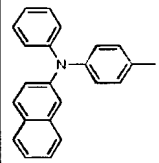
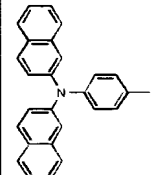
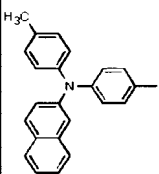
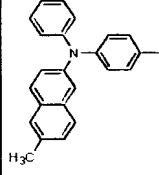
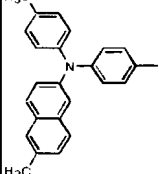
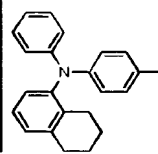
【 0 0 5 1】

【表 13】

		R ⁷⁸							
		-O(<i>n</i> -C ₄ H ₉)-O(<i>i</i> -C ₄ H ₉)-O(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	-O- 	-O- 	-O- 	-O- 	-O- 	-O- 	
R ⁷⁷		(24)-1	(24)-19	(24)-37	(24)-55	(24)-73	(24)-91	(24)-109	(24)-127
		(24)-2	(24)-20	(24)-38	(24)-56	(24)-74	(24)-92	(24)-110	(24)-128
		(24)-3	(24)-21	(24)-39	(24)-57	(24)-75	(24)-93	(24)-111	(24)-129
		(24)-4	(24)-22	(24)-40	(24)-58	(24)-76	(24)-94	(24)-112	(24)-130
		(24)-5	(24)-23	(24)-41	(24)-59	(24)-77	(24)-95	(24)-113	(24)-131
		(24)-6	(24)-24	(24)-42	(24)-60	(24)-78	(24)-96	(24)-114	(24)-132
		(24)-7	(24)-25	(24)-43	(24)-61	(24)-79	(24)-97	(24)-115	(24)-133

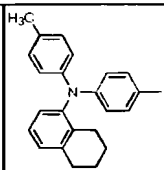
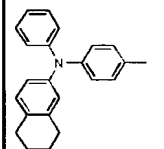
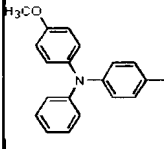
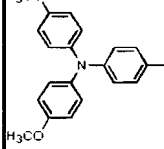
【0052】

【表 14】

	R^{78}							
	$-O(n-C_4H_9)-O(i-C_4H_9)-O(t-C_4H_9)-O-$	$-O-$	$-O-$	$-O-$	$-O-$	$-O-$	$-O-$	$-O-$
R^{77}								
	(24)-8	(24)-26	(24)-44	(24)-62	(24)-80	(24)-98	(24)-116	(24)-134
	(24)-9	(24)-27	(24)-45	(24)-63	(24)-81	(24)-99	(24)-117	(24)-135
	(24)-10	(24)-28	(24)-46	(24)-64	(24)-82	(24)-100	(24)-118	(24)-136
	(24)-11	(24)-29	(24)-47	(24)-65	(24)-83	(24)-101	(24)-119	(24)-137
	(24)-12	(24)-30	(24)-48	(24)-66	(24)-84	(24)-102	(24)-120	(24)-138
	(24)-13	(24)-31	(24)-49	(24)-67	(24)-85	(24)-103	(24)-121	(24)-139
	(24)-14	(24)-32	(24)-50	(24)-68	(24)-86	(24)-104	(24)-122	(24)-140

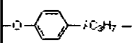
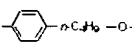
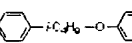
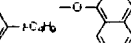
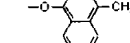
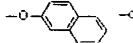
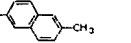

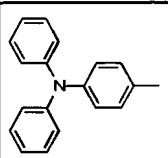
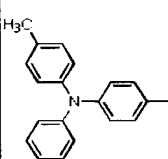
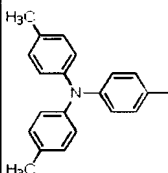
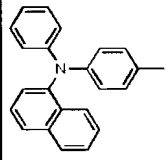
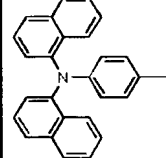
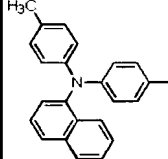
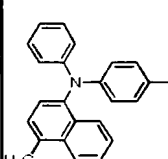
【0053】

【表 15】

	R^{78}							
	$-O(n-C_4H_9)-O(i-C_4H_9)-O(t-C_4H_9)-O-$	phenyl	$-O-\text{phenyl}-CH_3$	$-O-\text{phenyl}-CH_3$	$-O-\text{phenyl}-C_2H_5-O-$	$\text{phenyl}-n-C_3H_7$		
R^{77} 	(24)-15	(24)-33	(24)-51	(24)-69	(24)-87	(24)-105	(24)-123	(24)-141
	(24)-16	(24)-34	(24)-52	(24)-70	(24)-88	(24)-106	(24)-124	(24)-142
	(24)-17	(24)-35	(24)-53	(24)-71	(24)-89	(24)-107	(24)-125	(24)-143
	(24)-18	(24)-36	(24)-54	(24)-72	(24)-90	(24)-108	(24)-126	(24)-144

【0054】

【表 16】

R ⁷⁷	R ⁷⁸							
								
	(25)-1	(25)-19	(25)-37	(25)-55	(25)-73	(25)-91	(25)-109	(25)-127
	(25)-2	(25)-20	(25)-38	(25)-56	(25)-74	(25)-92	(25)-110	(25)-128
	(25)-3	(25)-21	(25)-39	(25)-57	(25)-75	(25)-93	(25)-111	(25)-129
	(25)-4	(25)-22	(25)-40	(25)-58	(25)-76	(25)-94	(25)-112	(25)-130
	(25)-5	(25)-23	(25)-41	(25)-59	(25)-77	(25)-95	(25)-113	(25)-131
	(25)-6	(25)-24	(25)-42	(25)-60	(25)-78	(25)-96	(25)-114	(25)-132
	(25)-7	(25)-25	(25)-43	(25)-61	(25)-79	(25)-97	(25)-115	(25)-133

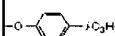
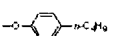
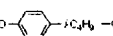
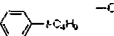
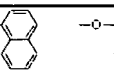
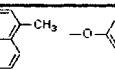
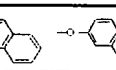

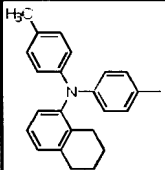
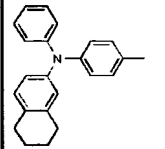
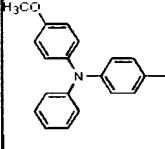
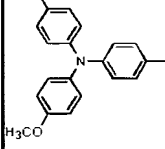
【 0 0 5 5 】

【表 17】

		R ⁷⁸							
R ⁷⁷		(25)-8	(25)-26	(25)-44	(25)-62	(25)-80	(25)-98	(25)-116	(25)-134
		(25)-9	(25)-27	(25)-45	(25)-63	(25)-81	(25)-99	(25)-117	(25)-135
		(25)-10	(25)-28	(25)-46	(25)-64	(25)-82	(25)-100	(25)-118	(25)-136
		(25)-11	(25)-29	(25)-47	(25)-65	(25)-83	(25)-101	(25)-119	(25)-137
		(25)-12	(25)-30	(25)-48	(25)-66	(25)-84	(25)-102	(25)-120	(25)-138
		(25)-13	(25)-31	(25)-49	(25)-67	(25)-85	(25)-103	(25)-121	(25)-139
		(25)-14	(25)-32	(25)-50	(25)-68	(25)-86	(25)-104	(25)-122	(25)-140

【0056】

【表 18】

		R ⁷⁸							
									
R ⁷⁷		(25)-15	(25)-33	(25)-51	(25)-69	(25)-87	(25)-105	(25)-123	(25)-141
		(25)-16	(25)-34	(25)-52	(25)-70	(25)-88	(25)-106	(25)-124	(25)-142
		(25)-17	(25)-35	(25)-53	(25)-71	(25)-89	(25)-107	(25)-125	(25)-143
		(25)-18	(25)-36	(25)-54	(25)-72	(25)-90	(25)-108	(25)-126	(25)-144

【0057】

【表 19】

	R^{78}							
R^{77}	(26)-1	(26)-19	(26)-37	(26)-55	(26)-73	(26)-91	(26)-109	(26)-127
	(26)-2	(26)-20	(26)-38	(26)-56	(26)-74	(26)-92	(26)-110	(26)-128
	(26)-3	(26)-21	(26)-39	(26)-57	(26)-75	(26)-93	(26)-111	(26)-129
	(26)-4	(26)-22	(26)-40	(26)-58	(26)-76	(26)-94	(26)-112	(26)-130
	(26)-5	(26)-23	(26)-41	(26)-59	(26)-77	(26)-95	(26)-113	(26)-131
	(26)-6	(26)-24	(26)-42	(26)-60	(26)-78	(26)-96	(26)-114	(26)-132
	(26)-7	(26)-25	(26)-43	(26)-61	(26)-79	(26)-97	(26)-115	(26)-133


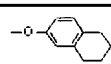
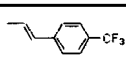

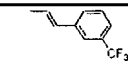

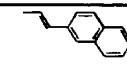

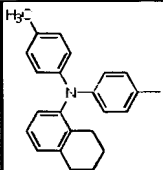
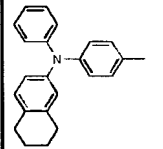
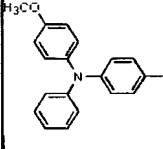
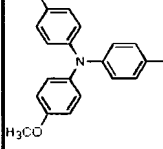
【0058】

【表 20】

	R^{78}							
	(26)-8	(26)-26	(26)-44	(26)-62	(26)-80	(26)-98	(26)-116	(26)-134
	(26)-9	(26)-27	(26)-45	(26)-63	(26)-81	(26)-99	(26)-117	(26)-135
	(26)-10	(26)-28	(26)-46	(26)-64	(26)-82	(26)-100	(26)-118	(26)-136
	(26)-11	(26)-29	(26)-47	(26)-65	(26)-83	(26)-101	(26)-119	(26)-137
	(26)-12	(26)-30	(26)-48	(26)-66	(26)-84	(26)-102	(26)-120	(26)-138
	(26)-13	(26)-31	(26)-49	(26)-67	(26)-85	(26)-103	(26)-121	(26)-139
	(26)-14	(26)-32	(26)-50	(26)-68	(26)-86	(26)-104	(26)-122	(26)-140

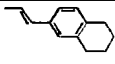

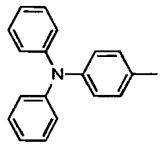
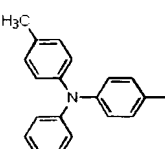
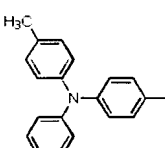
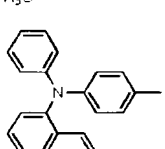
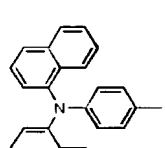
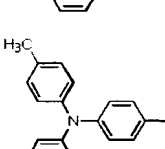
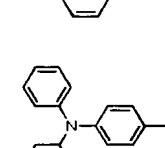
【0059】

【表 2 1】

R ⁷⁷	R ⁷⁸								
									
		(26)-15	(26)-33	(26)-51	(26)-69	(26)-87	(26)-105	(26)-123	(26)-141
		(26)-16	(26)-34	(26)-52	(26)-70	(26)-88	(26)-106	(26)-124	(26)-142
		(26)-17	(26)-35	(26)-53	(26)-71	(26)-89	(26)-107	(26)-125	(26)-143
		(26)-18	(26)-36	(26)-54	(26)-72	(26)-90	(26)-108	(26)-126	(26)-144

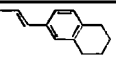

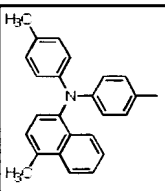
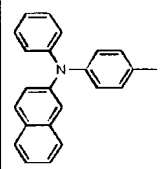
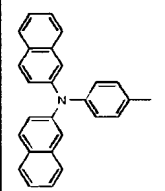
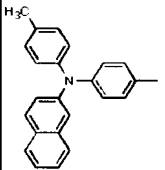
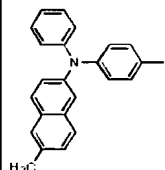
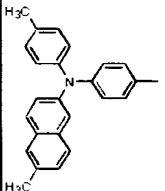
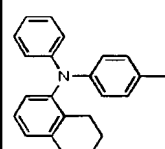
【0060】

【表 2 2】

	R^{78}	
		
R^{77} 	(27)-1	(27)-19
	(27)-2	(27)-20
	(27)-3	(27)-21
	(27)-4	(27)-22
	(27)-5	(27)-23
	(27)-6	(27)-24
	(27)-7	(27)-25

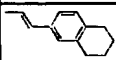
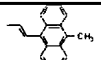
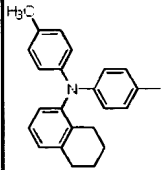
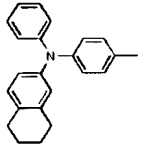
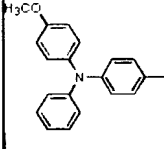
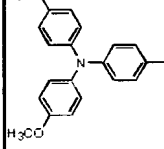
【0061】

【表 2 3】

	R^{78}	
		
R^{77} 	(27)-8	(27)-26
	(27)-9	(27)-27
	(27)-10	(27)-28
R^{77} 	(27)-11	(27)-29
	(27)-12	(27)-30
	(27)-13	(27)-31
	(27)-14	(27)-32

【 0 0 6 2 】

【表 2 4】

	R^{78}	
		
R^{77} 	(27)-15	(27)-33
	(27)-16	(27)-34
	(27)-17	(27)-35
	(27)-18	(27)-36

【0063】

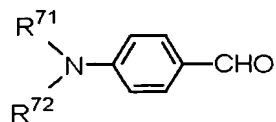
また、本発明による有機電界発光素子を形成するのに使用可能な材料としては、本発明の化合物の他に、ホール輸送材料（例えば、芳香族アミン類等）、電子輸送材料（例えば、Alq₃、ピラゾリン類等）、または一般に赤色発光用ドーパントとして用いられる一連の化合物（DCMおよびその類似化合物、ポルフィリン類、フタロシアニン類、ペリレン化合物、ナイルレッド、スクアリリウム化合物等）が挙げられる。

【0064】

本発明はまた、本発明の化合物を高効率に製造する方法として、下記一般式 [IV] で表されるアミノベンズアルデヒドと；下記一般式 [V] で表されるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式 [VI] で表されるホスホニウムと；を縮合させることによって、前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で示されるアミノスチリルナフタレン化合物を得る製造方法も提供するものである。

【化 5 7】

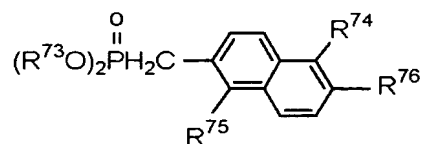
一般式 [IV] :



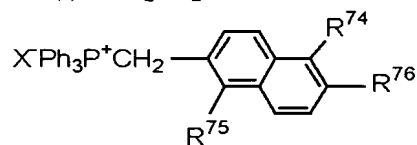
(但し、前記一般式 [IV] において、 R^{71} 及び R^{72} はそれぞれ、前記 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{23} 又は R^{24} に相当するアリール基である。)

【化 5 8】

一般式 [V] :



一般式 [VI] :



(但し、前記一般式 [V] 及び [VI] において、 R^{73} は炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ～ 4 の飽和炭化水素基）であり、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{25} 又は R^{26} に相当する基であり、 R^{76} は前記 R^5 、 R^{15} 又は R^{27} に相当する基であり、 X は F 、 Cl 、 Br 等（以下同様）のハロゲン原子である。)

【0065】

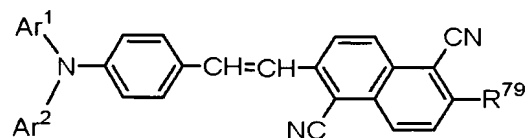
本発明の化合物の製造方法は、具体的には、前記縮合をウィッティヒーホーナー（Wittig-Horner）反応又はウィッティヒ（Wittig）反応によって行い、前記ホスホン酸エステル及び／又は前記ホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記 4-（ N ， N -ジアリールアミノ）ベンズアルデヒドと縮合させるものである。

【0066】

例えば、下記一般式(28)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得るに際し

【化59】

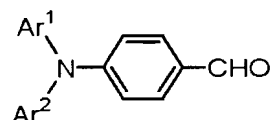
一般式(28) :



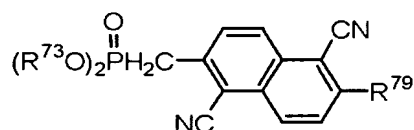
(但し、前記一般式(28)において、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ、前記した R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{23} 又は R^{24} と同じであり、 R^{79} は前記した R^5 、 R^{15} 又は R^{27} と同じである。)、下記一般式(29)で表される、4-(N,N-ジアルキルアミノ)ベンズアルデヒドと；下記一般式(30)で表されるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式(31)で表されるホスホニウムと；を縮合させる。

【化60】

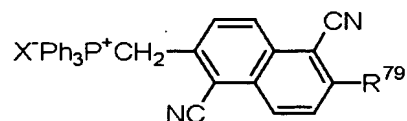
一般式(29) :



一般式(30) :



一般式(31) :



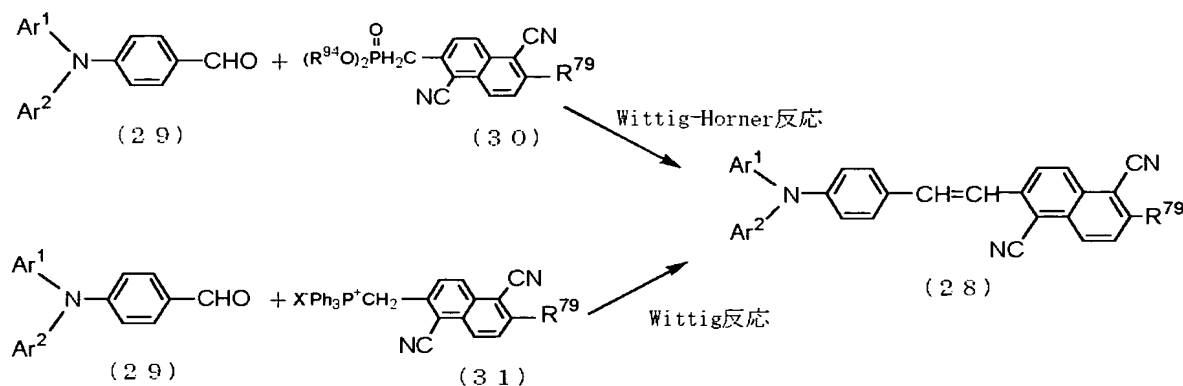
(但し、前記一般式(29)及び(30)及び(31)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{79} 及び X は前記したものと同一である。)

【0067】

この反応をスキームで表わすと、例えば反応スキーム 1 のようになる。

【化 6 1】

反応スキーム 1 :



【0068】

この反応はまず、前記一般式 (30) 又は前記一般式 (31) の化合物を適当な溶媒中で塩基と処理することにより、カルボアニオンを発生させることから始まり、次にこのカルボアニオンを前記一般式 (29) のアルデヒドと縮合することにより完結する。塩基と溶媒の組み合わせとしては、以下のものが考えられる。

【0069】

水酸化ナトリウム／水、炭酸ナトリウム／水、炭酸カリウム／水、ナトリウムエトキシド／エタノール又はジメチルホルムアミド、ナトリウムメトキシド／メタノール—ジエチルエーテル混合溶媒又はジメチルホルムアミド、トリエチルアミン／エタノール又はジグリム又はクロロホルム又はニトロメタン、ピリジン／塩化メチレン又はニトロメタン、1, 5—ジサザビシクロ [4. 3. 0] ノン—5—エン／ジメチルスルホキシド、カリウム *t*-ブトキシド／ジメチルスルホキシド又はテトラヒドロフラン又はベンゼン又はジメチルホルムアミド、フェニルリチウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、*t*-ブチルリチウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、ナトリウムアミド／アンモニア、水素化ナトリウム／ジメチルホルムアミド又はテトラヒドロフラン、トリエチルナトリウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等。

【0070】

この反応は比較的低温（ $-30^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ）で進行し、選択的であるため、クロマトグラフィーによる目的物の精製が容易であることに加え、前記一般式（28）の本発明の化合物は結晶性が高いため再結晶により純度を向上させることができる。再結晶の方法については、特に問わないが、アセトンに溶解し、ヘキサンを添加する方法、或いはトルエンに加熱溶解し、濃縮、冷却する方法が簡便である。この反応は常圧で3～24時間で行ってよい。

【0071】

本発明の化合物の製造方法によって、前記一般式（5）～（17）で表されるアミノスチリルナフタレン化合物を得ることができ、具体的には前記式（20）－1～（27）－36で表されるアミノスチリルナフタレン化合物を得ることができる。

【0072】

本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0073】

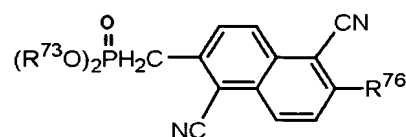
即ち、前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表されるアミノスチリルナフタレン化合物の合成中間体として用いられる前記一般式 [V] で表されるホスホン酸エステル又は前記一般式 [VI] で表されるホスホニウムである。

【0074】

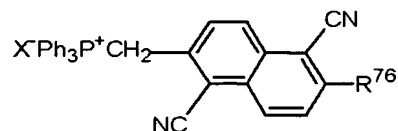
この合成中間体（以下、本発明の合成中間体1と称する。）は、具体的には下記一般式（18）又は（19）で表される。

【化 6 2】

一般式 (18) :



一般式 (19) :



(但し、前記一般式 (18) 及び (19) において、 R^{73} 、 R^{76} 及び X は前記したものと同一である。)

【0075】

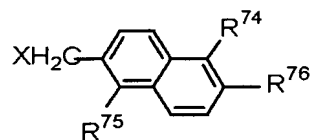
本発明の合成中間体 1 は、その前駆体としての合成中間体 2 から次のようにして導くことができる。

【0076】

下記一般式 [VII] で表されるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 [VII I] で表される亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh_3) とを反応させることによって、前記一般式 [V] で表されるホスホン酸エステル又は前記一般式 [VI] で表されるホスホニウムを合成中間体として得る。この反応は、無溶媒または $120^{\circ}C$ 以上の沸点を有するキシレン等の溶媒中、又は大過剰の亜リン酸トリアルキル中で反応温度 $120^{\circ}C \sim 160^{\circ}C$ 、常圧で反応時間 30 分～24 時間としてよい。

【化 6 3】

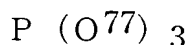
一般式 [VII] :



(但し、一般式 [VII] において、 R^{74} 及び R^{75} は、互いに同一の若しくは異なる基であって、それらの少なくとも 1 つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリ

フルオロメチル基又はハロゲン原子であり、残りがシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、 R^{76} は水素原子、炭素数1～6の飽和若しくは不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、 X はハロゲン原子である。)

一般式[VIII]：



(但し、前記一般式[VIII]において、 R^{77} は炭化水素基、特に炭素数1～4の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。)

【0077】

本発明はまた、合成中間体1を得るための合成中間体として、前記一般式[VI I]で表されるハロゲン化アリール化合物(以下、本発明の合成中間体2と称する。)も提供するものである。

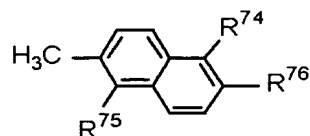
【0078】

本発明の合成中間体2は下記一般式[IX]で表されるジメチルナフタレン化合物と、下記一般式[X]で表されるN-ハロゲン化スクシンイミドとを光照射下に反応させることによって得ることができる。例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン等の溶媒中、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノン灯、ハロゲン灯、日光、蛍光灯等の光源を用いて20～120℃の温度、常圧で30～48時間の反応時間で反応させる。

【0079】

【化64】

一般式[IX]：

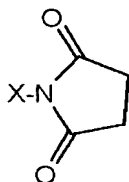


(但し、一般式[IX]において、 R^{74} 及び R^{75} は、互いに同一の若しくは異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基又はハロゲン原子であり、 R^{76} は水素原子、炭素数1～6の飽和若しくは不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。)

【0080】

【化65】

一般式 [X] :



(但し、前記一般式 [X] において、Xはハロゲン原子である。)

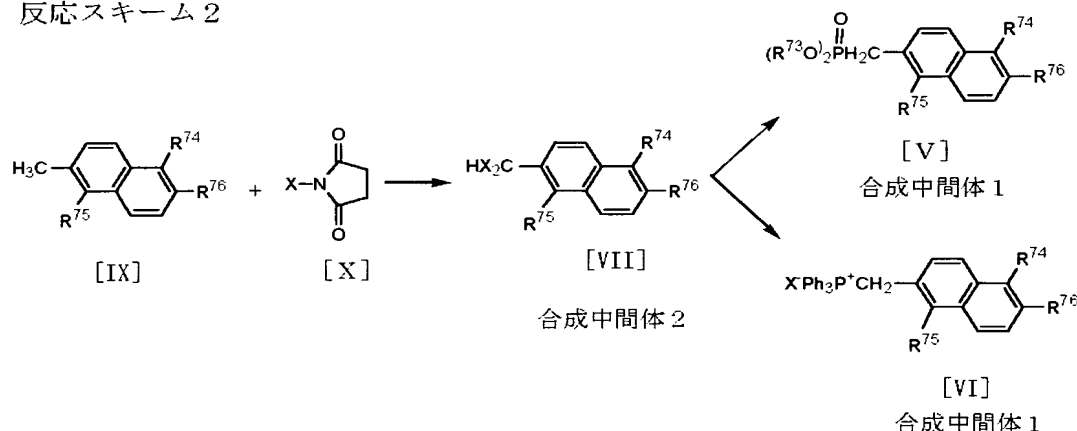
【0081】

以上に述べた各合成中間体 1、2 をそれぞれ得る反応は、例えば次の反応スキーム 2 で示すことができる。

【0082】

【化66】

反応スキーム 2



【0083】

図 1～図 4 は、本発明に基づく有機電界発光素子の例をそれぞれ示すものである。

【0084】

図 1 は、陽極 2 を発光光 20 が透過する透過型有機電界発光素子 A であって、陰極 3 での反射光も発光光 20 として得られるものである。図 2 は、陽極 2 での反射光も薄い陰極 3 を通して発光光 20 として得る反射型有機電界発光素子 B を示し、発光光 20 は保護層 4 の側から観測できる。

【0085】

図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板である。ガラス、プラスチック又は他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共用することもできる。2は透明電極であり、ITO、SnO₂等を使用できる。

【0086】

また、有機発光層5は、上記した本発明のアミノスチリルナフタレン化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後記するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。

【0087】

更に、本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれ若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、または、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層と電子輸送層の間に挟持した構造、更に少なくとも1種以上の蛍光性の材料を正孔輸送層若しくは電子輸送層、またはこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔または電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0088】

上記の一般式(I)、(II)又は(III)で示したアミノスチリルナフタレン化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構造中、電子輸送性材料との混合発光層としても、或いは正孔輸送性材料との混合発光層としても用いることが可能である。また、この化合物を含む混合層を電子輸送層と正孔輸送層に挟み込んだ構成で発光材料として用いることも可能である。

【0089】

なお、図1及び図2中、3は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、C

a等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金或いは積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光反射率を得ることができる。また図中、4は封止、保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができる。

【0090】

本発明に基づく有機電界発光素子においては、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として前記アミノスチリルナフタレン化合物を含む混合層が用いられてよい。或いは、有機層が正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として前記アミノスチリルナフタレン化合物を含む混合層が用いられてよい。

【0091】

このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図3は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Cである。

【0092】

図3に示すように発光層を省略した層構成の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光20を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。

【0093】

また図4は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子Dである。

【0094】

図4に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に到達する。この結果、発光層11においては電子／正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【0095】

上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図3及び図4に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してもよい。また、素子C、Dはいずれも透過型、反射型のいずれの構造も採りうる。

【0096】

また、陽極2は、透明電極であり、ITO (indium tin oxide) や SnO_2 等が使用できる。この陽極2と正孔輸送層6（又は正孔輸送層10）との間には、電荷注入効率を改善する目的で、有機物もしくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護層4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0097】

また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記したアミノスチリルナフタレン化合物が含有され、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7としてよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と上記したアミノスチリルナフタレン化合物を含有する発光層11と電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を採ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光してもよい。

【0098】

また、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるため、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0099】

また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってよく、正孔輸送層10であってよい。発光性能を向上させるため、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。または、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールブロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。）

【0100】

また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0101】

また、保護層4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属又は合金など、適宜その材料を選択できる。

【0102】

上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0103】

例えば、図5は、本発明の有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤（R）、緑（G）及び青（B）の3原色を発光可能な有機層5（5a、5b）が、陰極3と

陽極 2 との間に配されている。陰極 3 及び陽極 2 は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路 14 及びシフトレジスタ内蔵の制御回路 15 により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、単純マトリックス方式又はアクティブマトリックス方式で、選択された陰極 3 及び陽極 2 が交差する位置（画素）の有機層が発光するように構成されている。

【0104】

即ち、図 5 は例えば 8×3 RGB 単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方からなる積層体 5 を陰極 3 と陽極 2 の間に配設したものである（図 3 又は図 4 参照）。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパターンニングするとともに、互いにマトリクス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路 15 および 14 により時系列的に信号電圧を印加し、その交叉位置で発光するように構成されたものである。かかる構成の EL 素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また、陰極 3 と陽極 2 のストライプ状パターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0105】

【実施例】

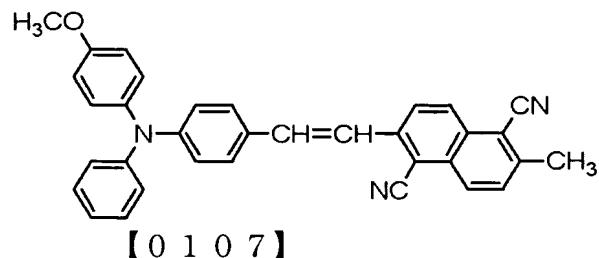
次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0106】

実施例 1

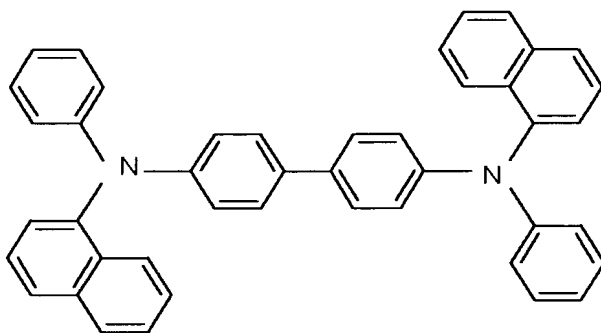
本実施例は、上記した構造式（20）-35 の化合物を電子輸送性発光層、下記構造式の 4,4'-ビス[N,N'-ジ（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニル]ビフェニルジアミン（ α -NPD）を正孔輸送層として用い、シングルヘテロ構造透過型有機電界発光素子を作製した例である。

構造式 (20) - 35 :



【化67】

α -NPD :



まず、真空蒸着装置中に、100 nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30 mm×30 mmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0 mm×2.0 mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa以下の真空下で正孔輸送材料である α -NPDを140 nmの厚さに蒸着した。さらに、電子輸送性発光材料として上記構造式(20) - 35を正孔輸送層に接して55 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。

【0109】

陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1 nm/秒として50 nm (Mg膜) 及び150 nm (Ag膜) の厚さに形成し、実施例1による図3に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【0110】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、6

10 nm付近に発光ピークを有するスペクトルを得た。電界発光スペクトルを図6に示す。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧－輝度測定を行ったところ、図7に示すように、8 Vで490 cd/m²の輝度が得られた。

【0111】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1カ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100 cd/m²で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで800時間であった。

【0112】

実施例2

本実施例は、上記の α -NPDを正孔輸送層、上記の構造式(20)－35の化合物を発光層として用いたダブルヘテロ構造の透過型有機電界発光素子を作製した例である。

【0113】

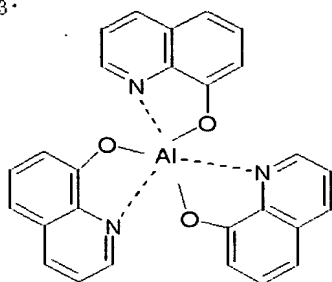
まず、真空蒸着装置中に、100 nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30 mm×30 mmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0 mm×2.0 mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により10⁻⁴ Pa以下の真空下で正孔輸送材料である α -NPDを140 nmの厚さに蒸着した。さらに、発光材料として上記構造式(20)－35を正孔輸送層に接して40 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。さらに、電子輸送層として、下記構造式のトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q3)を発光層に接して蒸着した。A1q3からなるこの電子輸送層を50 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。

【0114】

陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1 nm/秒として50 nm(Mg膜)および150 nm(Ag膜)の厚さに形成し、実施例2による図4に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【0115】

【化 68】

Alq₃:

【0116】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、実施例1と同様の発光スペクトルを得た。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧-輝度測定を行ったところ、図7に示すように、8 Vで1150 cd/m²の高輝度が得られた。

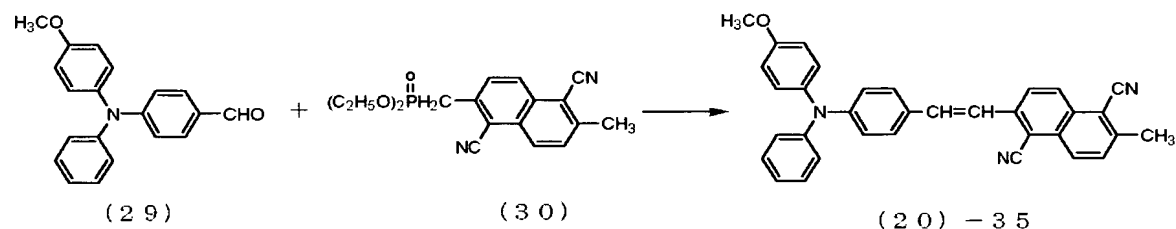
【0117】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1カ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100 cd/m²で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで1300時間であった。

【0118】

実施例3

< (アミノスチリル) ナフタレン化合物 (構造式 (20) - 35) の合成例 >



【0119】

窒素雰囲気下、氷浴上でメタノール100 mLにWittig-Horner試薬 (30) 7.00 g (20.3 mmol) を懸濁させ、攪拌しつつナトリウムメトキシド1.20 g (22.2 mmol) を少量ずつ添加し、30分攪拌し

た。4-[N, N'-(4-メチルジフェニル)]アミノベンズアルデヒド(29)
5.60 g (18.5 mmol) を2回に分けて添加し、そのまま0℃から室温まで昇温し、6時間攪拌した。

【0120】

ろ別した沈殿物をテトラヒドロフラン(THF)-トルエン-メタノールで3回再結晶してオレンジ色粉末3.05 gを得た。この生成物は、 ^1H NMRおよびFAB-MS測定により、目的物と同定した(単離収率30%)。この同定データは下記の通りであり、その ^1H NMRスペクトルを図8に示す。

【0121】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.77 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 6.88 (d, 2H), 7.00-7.13 (m, 7H), 7.27-7.53 (m, 6H), 7.59 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.31 (d, 2H)

【0122】

なお、THF溶液の可視吸収極大は437 nm、蛍光極大波長は612 nmであった。ジオキササン中の相対蛍光量子収率は0.97と非常に高かった。

【0123】

【発明の作用効果】

本発明の有機電界発光素子によれば、上記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるビスアミノスチリルナフタレン化合物は、その特定の構造の故に、赤色発光に優れ、しかも蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示す材料であり、これを用いることによって、最適な波長で高輝度かつ安定な赤色発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に基づく有機電界発光素子の一例の要部概略断面図である。

【図2】

同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図3】

同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図 4】

同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図 5】

同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

【図 6】

本発明の実施例による有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図 7】

同、有機電界発光素子の電圧－輝度特性図である。

【図 8】

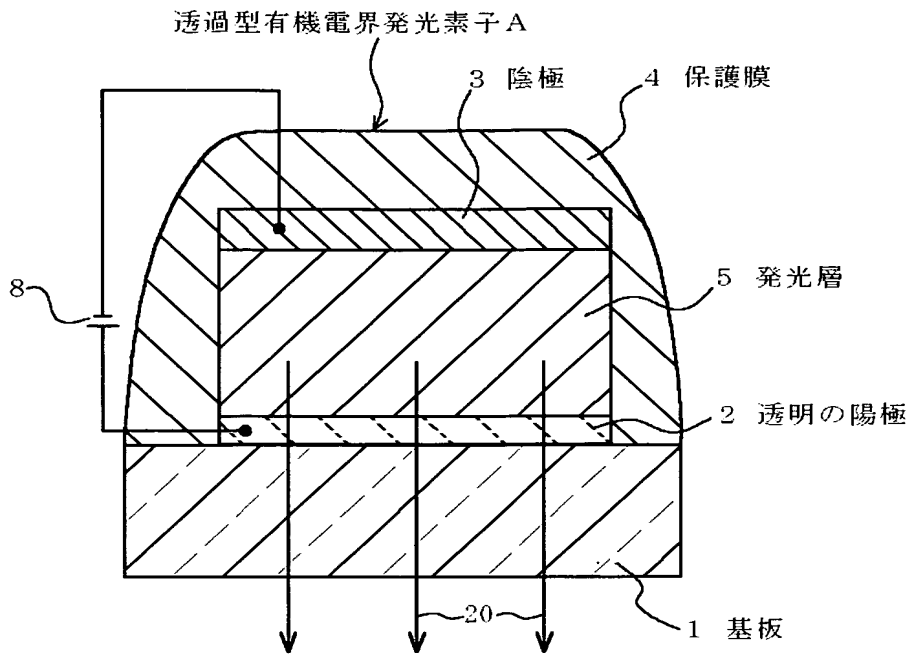
同、有機電界発光素子に使用するアミノスチリルナフタレン化合物の¹H NMR スペクトル図である。

【符号の説明】

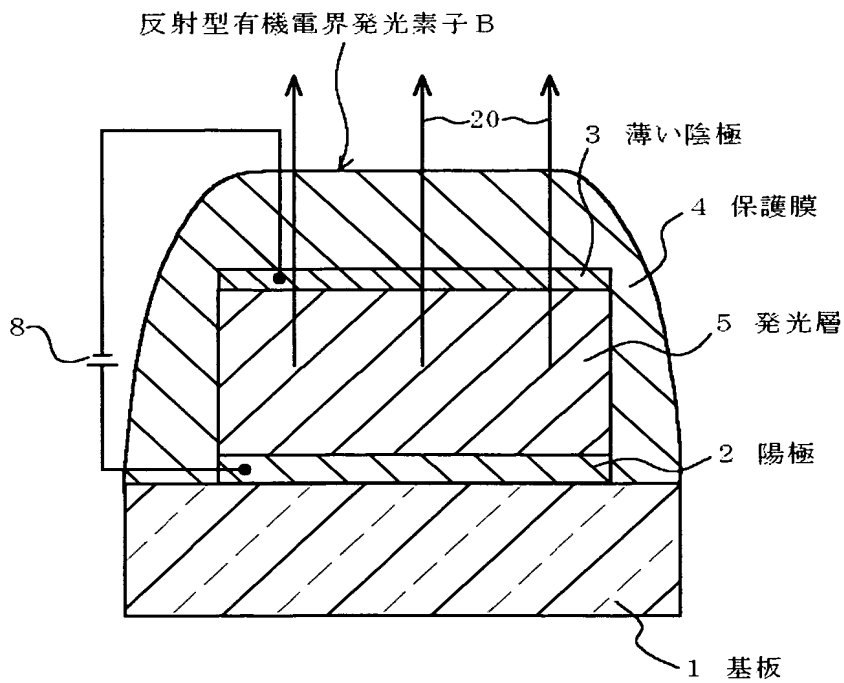
1…基板、2…透明電極又は陽極、3…陰極、4…保護膜、
5、5 a、5 b…有機層、6…正孔輸送層、7…電子輸送層、8…電源、
1 0…正孔輸送層、1 1…発光層、1 2…電子輸送層、1 4…輝度信号回路、
1 5…制御回路、2 0…発光光、A、B、C、D…有機電界発光素子

【書類名】 図面

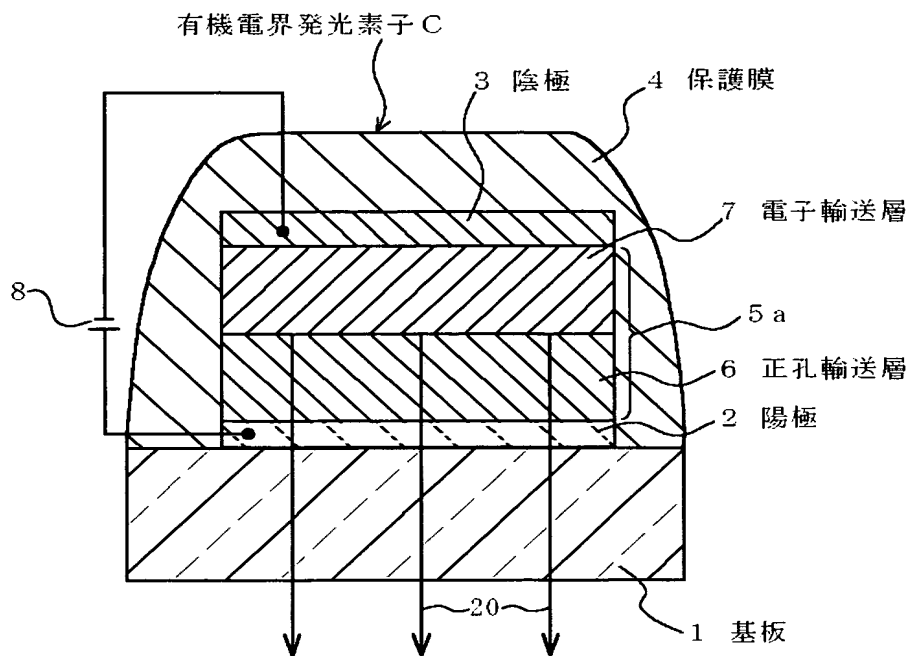
【図 1】



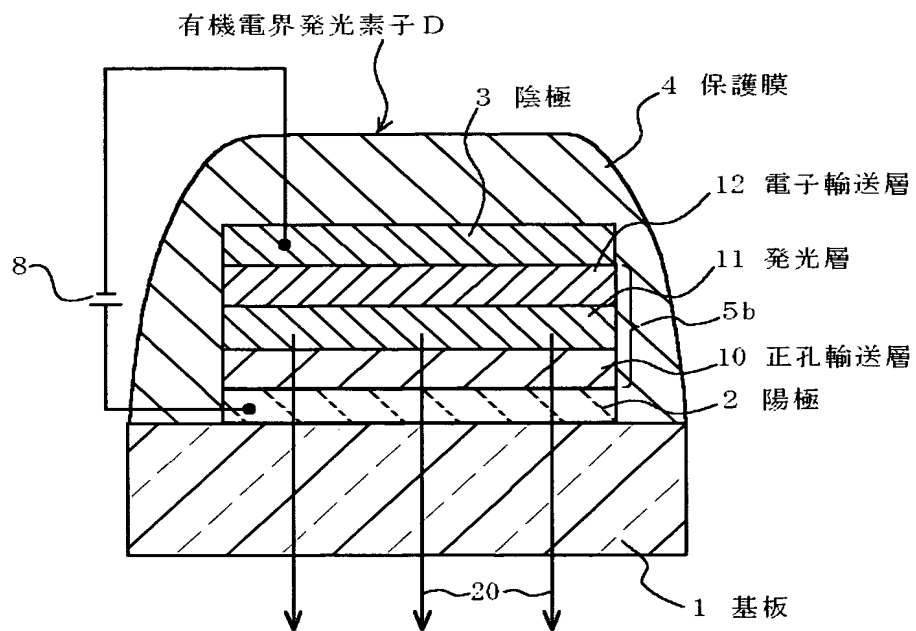
【図 2】



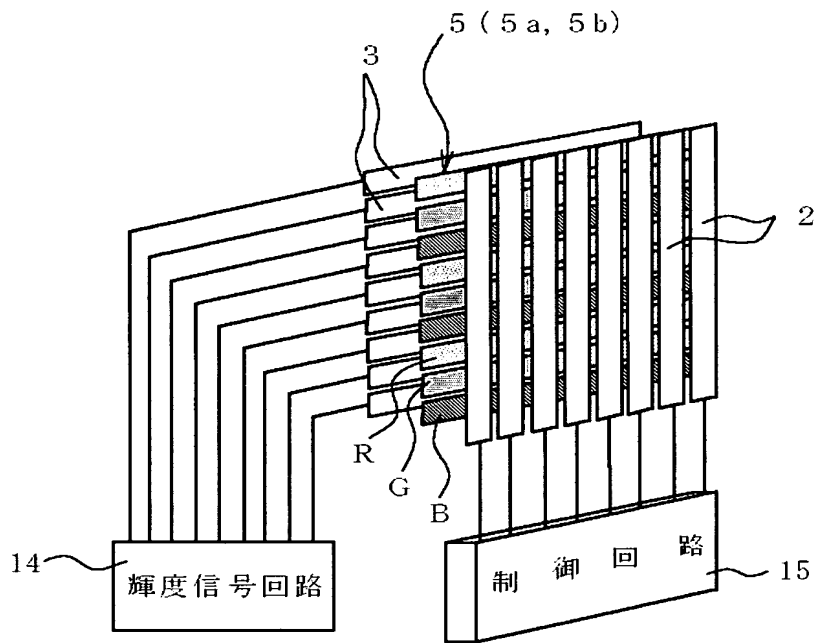
【図 3】



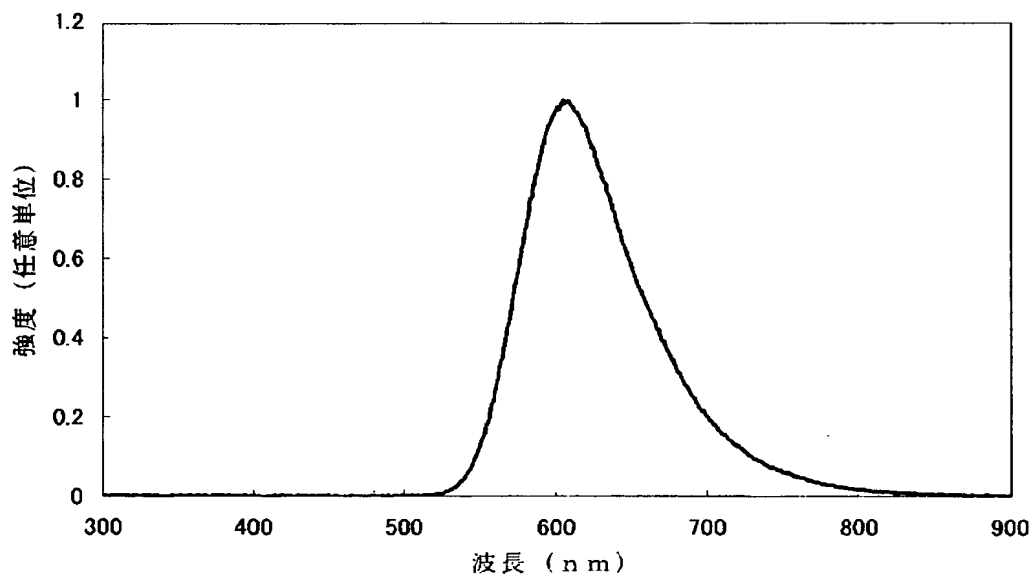
【図 4】



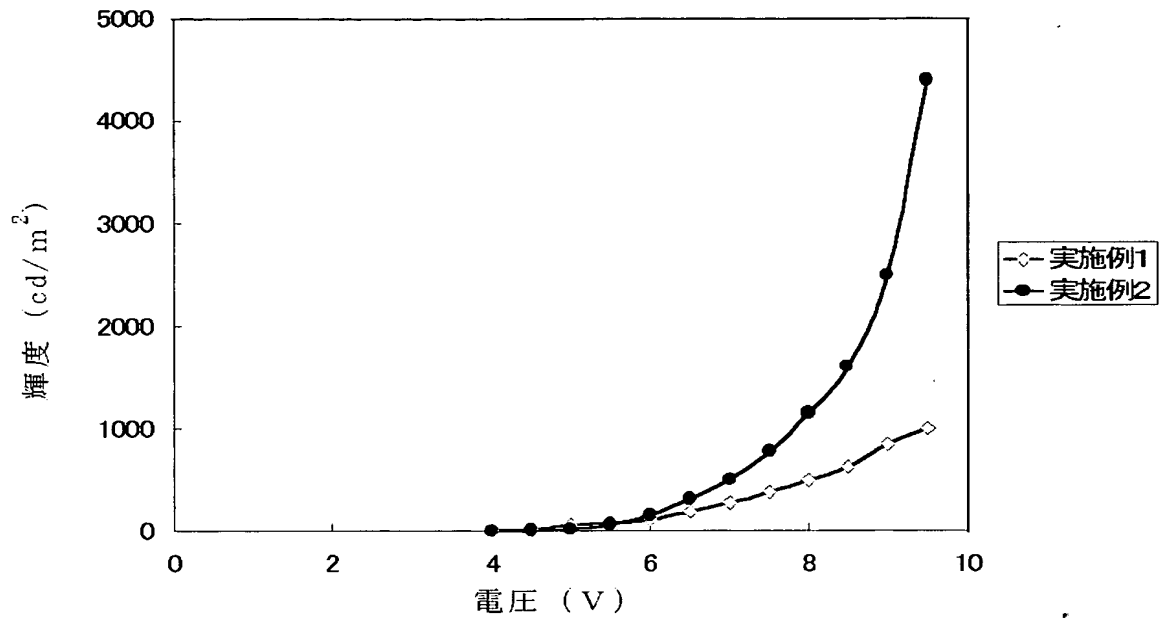
【図 5】



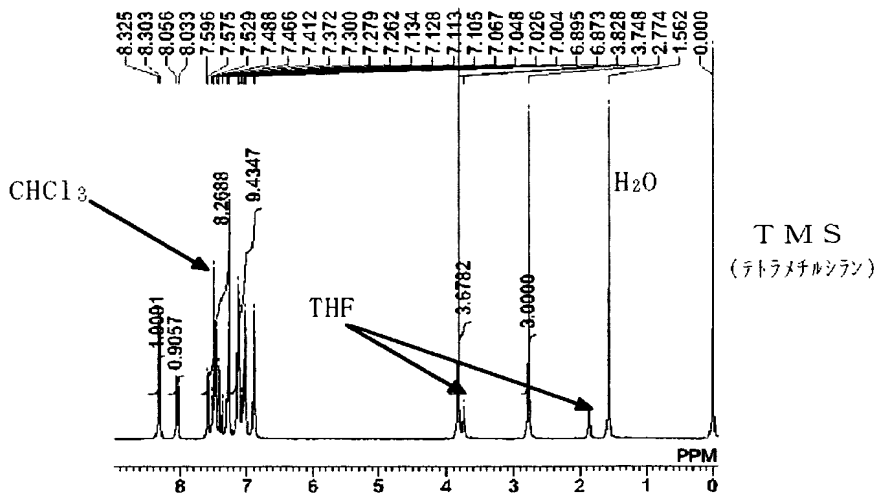
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

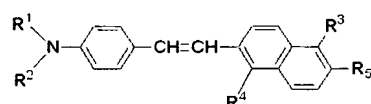
【要約】

【課題】 最適な波長で高輝度かつ安定な赤色発光を呈する有機発光材料として好適な化合物を用いる有機電界発光素子と、その化合物、その合成中間体、及びこれらの製造方法を提供すること。

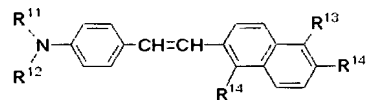
【解決手段】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入によって発光する有機物質を構成要素として含む有機電界発光素子において、前記有機層のうちの少なくとも 1 部が、下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】

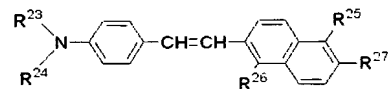
一般式 [I] :



一般式 [II] :



一般式 [III] :



[但し、R¹、R²、R¹¹、R¹²、R²³及びR²⁴はフェニル基又はナフチル基、R³、R⁴、R¹³、R¹⁴、R²⁵及びR²⁶はシアノ基等の電子吸引性基、R⁵、R¹⁵及びR²⁷はアルキル基等の置換基である。]

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 7 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社